



Aufheizverhalten von Hot Briquetted Iron unter Stickstoffatmosphäre

Masterarbeit

eingereicht von

Philip Bundschuh, BSc.

am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie an der Montanuniversität Leoben
zur Erlangung des akademischen Grades

Master of Science

in der Studienrichtung Metallurgie

Leoben, Juni 2013





Aufgabenstellung für die Masterarbeit

Kandidat: Hr. Philip Bundschuh, BSc.

Aufheizverhalten von Hot Briquetted Iron unter Stickstoffatmosphäre

Ziel dieser Arbeit ist die Durchführung von Untersuchungen zum Aufheizverhalten von Hot Briquetted Iron (HBI) in inerter Gasatmosphäre. Diese werden im Rahmen einer Masterarbeit am Lehrstuhl für Metallurgie durchgeführt. Von Saarstahl und vom Lehrstuhl für Metallurgie (LfM) wurden im Vorfeld unterschiedliche Untersuchungen zum Aufheizen von Hot Briquetted Iron angestellt. Die bisherigen Versuchsergebnisse haben gezeigt, dass zum Verständnis des Aufheizverhaltens von Hot Briquetted Iron weiterer Forschungsbedarf besteht.

In der Arbeit soll das Aufheizverhalten von HBI/DRI unter inerter Gasatmosphäre untersucht und die phänomenologischen Charakteristika beschrieben werden. Hierzu sollen bereits vorhandene Versuchsergebnisse ausgewertet werden, sowie Aufheizversuche unter unterschiedlichen Prozessbedingungen an einer Vertikalretorte im Labor-Maßstab gefahren werden. Dabei sollen die Prozessparameter, Erweichungsverhalten, Zerfallsverhalten und Sticking-Tendenz bewertet werden.

In der Arbeit soll im Speziellen auf folgende Punkte eingegangen werden:

- Theoretische Aufarbeitung des gestellten Themas (Grundlagen der Direktreduktionsverfahren, Reduktion von Eisenoxiden, Boudouard-Reaktion, Kohlenstoff als Reduktionsmittel, Abscheidung von Kohlenstoff, Herstellung und Brikettierung von HBI, Einflussfaktoren auf die Reduktion von HBI)
- Planung und Durchführung der Aufheizversuche
- Auswertung der bereits vorhandenen Versuchsdaten und der durchgeführten Versuche (Temperaturprofile, CO bzw. CO₂-Bildung, Massenbilanzen, morphologische Auswertungen)
- Vergleich der Versuchsdaten und Interpretation der Ergebnisse bzw. beobachteten Phänomene

Betreuung: Dipl.-Ing. Dr. Michael Skorianz

Leoben, März 2012

Prof. Johannes Schenk

Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit ist es, das Aufheizverhalten von HBI/DRI unter inerten Gasatmosphären zu untersuchen und die phänomenologischen Charakteristika zu beschreiben. Von Saarstahl AG AG sowie vom Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie (LfESM) wurden bereits unterschiedliche Untersuchungen zum Aufheizen von Hot Briquetted Iron (HBI) durchgeführt. Die bisherigen Versuchsergebnisse haben ergeben, dass zum Verständnis des Aufheizverhaltens von Hot Briquetted Iron weiterer Forschungsbedarf besteht. Dies soll nun in Rahmen dieser Masterarbeit auf diesem Gebiet erfolgen. Hierzu sollten bereits vorhandene Versuchsergebnisse ausgewertet, sowie Aufheizversuche unter unterschiedlichen Prozessbedingungen an einer Vertikalretorte im Labor-Maßstab gefahren werden. Auch auf Erweichungsverhalten, Zerfallsverhalten und Sticking-Erscheinungen soll geachtet werden. Während den Versuchen wird mittels Gasanalyse die entstehende Menge an CO und CO₂ gemessen. Diese dient zur Auswertung der abgebauten Kohlenstoff- und Sauerstoffmenge und zum Vergleich mit den Ergebnissen der chemischen Analyse. Metallographisch wurden die HBI-Proben mittels REM und Elektronenstrahl-Mikroanalyse untersucht, um ein besseres Verständnis über die ablaufenden Phänomene zu erhalten. Diese Arbeit liefert die theoretischen Grundlagen und versucht, die beobachteten Ergebnisse und Phänomene zu beschreiben.

Abstract

The aim of this work is to investigate the heating behavior of HBI/DRI under inert gas atmosphere and to describe the phenomenological characteristics. The company Saarstahl AG and the Chair of Ferrous Metallurgy (CoFM) performed several experiments for heating Hot Briquetted Iron (HBI). The previous experimental results have shown that further research is necessary to understand the heating behavior of HBI. These investigations were done in the context of this master thesis. For this purpose, already existing experimental results were evaluated, as well as heating experiments in a vertical retort on a laboratory scale were executed under different process conditions. Thereby also softening behavior, degradation behavior and sticking phenomena had to be considered. During the experiment, the produced amount of CO and CO₂ was measured by gas analysis. This was necessary to calculate the amount of oxygen and carbon and for comparing the results with the chemical analyses. The HBI-samples were analyzed metallographically by secondary electron microscopy (SEM) and electron probe micro analysis to obtain a better understanding of the occurring phenomena. This work provides the theoretical fundamentals and attempts to describe the observed results and phenomena.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Masterarbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den verwendeten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

.....
Philip Bundschuh

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	I
Abstract.....	II
Eidesstattliche Erklärung	III
Inhaltsverzeichnis	IV
Allgemeine Formelzeichen	VIII
Akronyme.....	IX
Abbildungsverzeichnis	X
Tabellenverzeichnis	XV
1 Einleitung	1
2 Aufgabenstellung - Aufheizverhalten von Eisenschwamm in inerter Atmosphäre	2
3 Theoretische Grundlagen	3
3.1 Allgemeines über Direktreduktionsverfahren	3
3.1.1 Produktionsmengen von DRI/HBI.....	5
3.1.2 Produktionsstaaten	7
3.2 Direktreduktionsverfahren	7
3.2.1 Schachtöfen.....	7
3.2.1.1 MIDREX [®] -Prozess.....	8
3.2.1.2 HyL [®] -III-Prozess	12
3.2.2 Wirbelschicht	18

3.2.2.1	FIOR [®] -Verfahren	18
3.2.2.2	FINMET [®] -Verfahren.....	20
3.2.3	Drehrohröfen.....	22
3.2.3.1	Allgemein	22
3.2.3.2	SL/RN [®] -Verfahren	22
3.3	Brikettierung von Eisenschwamm	26
3.4	Reduktion von Eisenoxiden.....	31
3.4.1	Richardson-Ellingham-Diagramm.....	36
3.4.1.1	Gleichgewichtskonstante der Heterogenreaktionen.....	36
3.4.1.2	Allgemeine Beschreibung des Richardson-Ellingham-Diagramms.....	38
3.4.1.3	Eigenschaften der einzelnen ΔG^0 -T-Linie.....	40
3.4.1.4	Interpretation von zwei und mehr Linien im Vergleich miteinander.....	43
3.4.1.5	Gebrauch der nomographischen Skalen für Dissoziationsdruck und Hilfsgasgleichgewichte.....	47
3.4.1.6	Einschränkungen in der Anwendbarkeit des Richardson-Ellingham-Diagramms .	48
3.4.2	Die Boudouard Reaktion – Reduktion mit Kohlenstoff	50
3.4.3	Abscheidung von Kohlenstoff	52
3.4.4	Fester Kohlenstoff als Reduktionsmittel	53
3.4.5	Einfluss der Boudouard-Reaktion auf die Selbstreduktion von Erzen.....	54
3.4.6	Einflussfaktoren auf die HBI-Reduktion.....	56
3.4.6.1	Einflussfaktoren auf die karbothermische Reduktion bei Erz-Kohle-Gemischen..	56
3.4.6.2	Einflussfaktoren auf die Reduktion beim Sintern von Kohlenstoffstahl	65
4	Versuche im Vorfeld zu dieser Arbeit	69
4.1	Versuche der SGA-Liebenburg	69
4.1	Versuche der Montanuniversität Leoben (MUL).....	71
4.1.1	Aufheizen von HBI unter 50 [l _N /min] N ₂ und 850 [°C] Zieltemperatur.....	71
4.1.2	Aufheizen von HBI unter 150 [l _N /min] N ₂ und 850 [°C] Zieltemperatur.....	74
4.1.3	Aufheizen von HBI unter 50 [l _N /min] N ₂ unter kontinuierlicher Steigerung der Temperatur von 400 [°C] auf 850 [°C] in 30 [°C]-Schritten.....	75
4.2	Versuche der Firma Saarstahl AG	77
4.2.1	Versuch-01-Saarstahl AG unter 147 [l _N /min] N ₂ mit Zieltemperatur 800 [°C].....	77
4.2.2	Versuche-02-Saarstahl AG unter 75 [l _N /min] N ₂ mit Temperaturermittlung der ersten Gasentwicklung	78
4.2.3	Versuche-03-Saarstahl AG unter 67 [l _N /min] N ₂ mit Zieltemperatur 800 [°C].....	79
4.2.4	Versuche-04-Saarstahl AG unter 72 [l _N /min] N ₂ mit Zieltemperatur 900 [°C].....	80
4.2.5	Versuche-05-Saarstahl AG unter 180 [l _N /min] N ₂ mit Zieltemperatur 700 [°C].....	82

4.2.6	Versuche-06-Saarstahl AG unter 177 [l _N /min] N ₂ mit Zieltemperatur 730 [°C].....	83
4.2.7	Versuche-07-Saarstahl AG unter 180 [l _N /min] N ₂ mit Zieltemperatur 800 [°C].....	84
4.2.8	Versuche-08-Saarstahl AG unter 161 [l _N /min] N ₂ mit Zieltemperatur 900-950 [°C] ..	85
5	Versuche im Rahmen dieser Arbeit	87
5.1	Verwendete Aggregate.....	87
5.1.1	Siebmaschine	87
5.1.2	Vertikal Retortenofen.....	88
5.1.3	Prüffrommel TB 3000 SB.....	89
5.2	Versuchsablauf.....	90
5.3	Versuchsauswertung.....	92
5.3.1	Aufheizen von HBI unter 50 [l _N /min] N ₂ und 850 [°C] Zieltemperatur.....	92
5.3.1.1	Temperatur- und Gasentwicklung bei 850 [°C]	92
5.3.1.2	Massenbilanz bei 850 [°C].....	93
5.3.2	Aufheizen von HBI unter 50 [l _N /min] N ₂ und 900 [°C] Zieltemperatur.....	94
5.3.2.1	Temperatur- und Gasentwicklung bei 900 [°C]	94
5.3.2.2	Massenbilanz bei 900 [°C].....	96
5.3.3	Aufheizen von HBI unter 50 [l _N /min] N ₂ und 950 [°C] Zieltemperatur.....	97
5.3.3.1	Temperatur- und Gasentwicklung bei 950 [°C]	97
5.3.3.2	Massenbilanz bei 950 [°C].....	98
6	Ergebnisse	100
6.1	Gasentwicklung	100
6.1.1	Gasentwicklung bei Versuch 1	100
6.1.2	Gasentwicklung bei Versuch 2	101
6.1.3	Gasentwicklung bei Versuch 3	102
6.2	Kohlenstoff- und Sauerstoffbilanz	103
6.2.1	Versuch 1.....	103
6.2.2	Versuch 2.....	104
6.2.3	Versuch 3.....	105
6.3	Mögliche Reaktion unter Betrachtung des Richardson-Ellingham-Diagrammes	106
6.4	Mikrosonden-Tests.....	108
6.4.1	Roh-HBI-Probe	108
6.4.2	Versuch 1.....	111
6.4.3	Versuch 2.....	114
6.4.4	Versuch 3.....	117

7 Zusammenfassung und Diskussion	121
7.1 Vergleich der Massenbilanz	121
7.2 Vergleich der Sauerstoff-, Kohlenstoff-, Eisenoxidbilanz	122
7.3 Vergleich der Starttemperaturen von CO und CO ₂ und deren Maxima mit zugehöriger Temperatur der Versuch von Saarstahl AG und Montanuniversität Leoben 123	
7.3.1 Vergleich der Versuchsbedingungen.....	124
7.3.2 Vergleich der CO ₂ -Starttemperaturen (erster Signalanstieg, Vorpeak)	125
7.3.3 Vergleich der CO-Starttemperaturen (erster Signalanstieg, Vorpeak bzw. Hauptpeak wenn Vorpeak nicht vorhanden).....	126
7.3.4 Vergleich der CO ₂ -Starttemperaturen (zweiter Signalanstieg, Hauptpeak)	127
7.3.5 Vergleich der CO-Starttemperaturen (Signalanstieg bei Hauptpeak)	128
7.3.6 Vergleich der CO-Maxima und deren zugehörige Temperatur	129
7.3.7 Vergleich der CO ₂ -Maxima und deren zugehörige Temperatur	131
7.4 Abschließende Diskussion und Ausblick.....	132
Literaturverzeichnis	136

Allgemeine Formelzeichen

{ }	Gasphase
[]	Schmelze
()	Schlackenphase
< >	Feuerfestmaterial, nichtmetallische Einschlüsse

Akronyme

CoFM	Chair of Ferrous Metallurgy
DRI	Direct reduced Iron (direktreduziertes Eisen)
HBI	Hot Briquetted Iron (Heiß brikettiertes Eisen)
LfESM	Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie
LfM	Lehrstuhl für Metallurgie
LOM	Lichtmikroskop (Light Optical Microscopy)
MUL	Montanuniversität Leoben
NME	Nichtmetallischer Einschluss
REM	Raster Elektronen Mikroskop
SEM	Scanning electron microscopy
WDX	Wavelength dispersive X-ray
XRD	X ray diffraction

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3-1: DRI Jahresproduktionsmengen im Jahr 2011 [10].	5
Abbildung 3-2: DRI Produktionsanteile der verschiedenen Prozesse im Jahr 2011 [10].	6
Abbildung 3-3: DRI Produktionskapazität und tatsächliche Produktion im Jahr 2011 [10].	6
Abbildung 3-4: DRI Produktion nach Standorten im Jahr 2011 [10].	7
Abbildung 3-5: Eisenerzeinsatz bei MIDREX [®] -Verfahren [3].	8
Abbildung 3-6: MIDREX [®] -Prozess-Schema [11].	9
Abbildung 3-7: HyL [®] -III-Schachtofen mit Ein- und Austragssystem [19].	12
Abbildung 3-8: Das HyL [®] -III-Verfahren mit CO ₂ -Wäsche [22].	14
Abbildung 3-9: Schematische Darstellung des Hytemp [®] -Verfahrens [23].	16
Abbildung 3-10: Schematische Darstellung des HyL [®] -ZR-Verfahrens [23].	17
Abbildung 3-11: Schematische einer FIOR [®] -Anlage [26].	19
Abbildung 3-12: Schematische einer FINMET [®] -Anlage [32].	21
Abbildung 3-13: Schema des SL/RN [®] -Prozesses im Werk Vanderbijlpark [4].	23
Abbildung 3-14: Verfahrensschema des SL/RN [®] -Prozesses in Prakash [39].	25
Abbildung 3-15: Schematische Darstellung des Verfahrensprinzips von Walzenpressen [40].	28
Abbildung 3-16: Teilschritte des Brikettierungsvorganges [40].	28
Abbildung 3-17: Fullerkurve [4].	29

Abbildung 3-18: Schema einer Brikettierlinie für heißen Eisenschwamm aus Stückerz und Pellets [42].....	30
Abbildung 3-19: Verdichtungskurven von Eisenschwamm verschiedener Erzsorten bei 700 [°C] [42].....	31
Abbildung 3-20: Gleichgewichte zwischen Eisen, Wüstit, Magnetit und Wasserstoff-Wasserdampf-Gemischen bzw. Kohlenmonoxid-Kohlendioxid-Gemischen [44].....	33
Abbildung 3-21: Reduktion von Eisenoxide durch CO/CO ₂ - und H ₂ /H ₂ O-Gemische [4]...	34
Abbildung 3-22: Schema des Reduktionsmechanismus von porigen Eisenerzen [45].....	35
Abbildung 3-23: Richardson-Ellingham-Diagramm für Metall-Metalloxid-Reaktionen [47].....	39
Abbildung 3-24: Schematische Darstellung der Extrapolation [47].....	42
Abbildung 3-25: Schematische Darstellung der relativen Stabilität der Oxide im Richardson-Ellingham-Diagramm [47].....	44
Abbildung 3-26: ΔG^0 -T-Verlauf bei verschiedenen Drücken (schematisch) [46].	46
Abbildung 3-27: Einfluss wechselnder $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$ -Verhältnisse auf das Reaktionsverhalten von CO-CO ₂ -Gemischen mit Metallen bzw. Metalloxiden [46].	46
Abbildung 3-28: Programm zur Erstellung einer ΔG^0 -T-Kurve [47].....	49
Abbildung 3-29: Stabilitätsdiagramm zeigt die stabile Fe-O Phasen als eine Funktion des Gleichgewichtsverhältnisses $\left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\right)$. Die gestrichelten Linien entstehen durch die „Boudouard“ Linien nach der Gasphase im Gleichgewicht mit festem Kohlenstoff [49].	51
Abbildung 3-30: Reduktionsmessungen an Briketts mit steigendem Kohlenstoffgehalt bei 1000 [°C] [51].....	57
Abbildung 3-31: Kinetik- und Oberflächendaten für die Reduktion von unterschiedlich kohlenstoffhaltigen Briketts bei 1000 [°C] [51].....	58
Abbildung 3-32: Reaktion des Abgases $\left(\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}\right)$ von unterschiedlich kohlenstoffhaltigen Briketts bei 1000 [°C] [51].....	59

Abbildung 3-33: Reaktion des Abgases $\left(\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}\right)$ von unterschiedlich kohlenstoffhaltigen Briketts bei 1100 [°C] [51].....	60
Abbildung 3-34: Reaktion des Abgases $\left(\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}\right)$ von unterschiedlich kohlenstoffhaltigen Briketts bei 1200 [°C] [51].....	60
Abbildung 3-35: Reaktion des Abgases $\left(\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}\right)$ von unterschiedlich kohlenstoffhaltigen Briketts mit Zugabe von Kalk bei 1200 [°C] [51].....	61
Abbildung 3-36: Reduktionsgrad (X) versus Zeit von unterschiedlich kohlenstoffhaltigen Briketts mit Zugabe von Kalk bei 1200 [°C] [51].....	62
Abbildung 3-37: Arrhenius Aufnahmen und Aktivierungsenergie für Briketts mit unterschiedliche kohlenstoffhaltige Materialien [51].....	63
Abbildung 3-38: Arrhenius Aufnahmen und Aktivierungsenergie für Briketts mit unterschiedliche kohlenstoffhaltige Materialien mit Kalkzugabe [51].....	63
Abbildung 4-1: Erster Versuch der SGA-Liebenburg.....	70
Abbildung 4-2: Zweiter Versuch der SGA-Liebenburg.....	70
Abbildung 4-3: Richardson-Ellingham-Diagramm.....	72
Abbildung 4-4: Boudouard-Gleichgewicht für verschiedene Partialdrücken von CO und CO ₂ [90].....	73
Abbildung 4-5: Erster Versuch an der Wirbelschicht der MUL 50 [l _N /min] N ₂ , Ziel 850 [°C].....	74
Abbildung 4-6: Zweiter Versuch an der Wirbelschicht der MUL 150 [l _N /min] N ₂ , Ziel 850 [°C].....	75
Abbildung 4-7: Dritter Versuch an der Wirbelschicht der MUL	76
Abbildung 4-8: Gasentwicklung und Temperaturverlauf des Versuchs V-01 mit einem N ₂ -Strom von 147 [l _N /min] und einer Zieltemperatur von 800 [°C].....	77
Abbildung 4-9: Gasentwicklung und Temperaturverlauf des Versuchs V-02 mit einem N ₂ -Strom von 75 [l _N /min].	79

Abbildung 4-10: Gasentwicklung und Temperaturverlauf des Versuchs V-03 mit einem N ₂ -Strom von 67 [l _N /min] und einer Zieltemperatur von 800 [°C].	80
Abbildung 4-11: Gasentwicklung und Temperaturverlauf des Versuchs V-04 mit einem N ₂ -Strom von 72 [l _N /min] und einer Zieltemperatur von 900 [°C].	81
Abbildung 4-12: Gasentwicklung und Temperaturverlauf des Versuchs V-05 mit einem N ₂ -Strom von 180 [l _N /min] und einer Zieltemperatur von 700 [°C].	82
Abbildung 4-13: Gasentwicklung und Temperaturverlauf des Versuchs V-06 einem N ₂ -Strom von 177 [l _N /min] und mit einer Zieltemperatur von 730 [°C].	83
Abbildung 4-14: Gasentwicklung und Temperaturverlauf des Versuchs V-07 einem N ₂ -Strom von 180 [l _N /min] und mit einer Zieltemperatur von 800 [°C].	85
Abbildung 4-15: Gasentwicklung und Temperaturverlauf des Versuchs V-08 einem N ₂ -Strom von 161 [l _N /min] und mit einer Zieltemperatur von 900-950 [°C].	86
Abbildung 5-1: Vibrationssiebmaschine AS 200 [®] [91].	88
Abbildung 5-2: Prozessschema des vertikalen Retortenofens [90]	89
Abbildung 5-3: Bild der verwendeten Prüftrommel.	90
Abbildung 5-4: Schema des Chargierens.	91
Abbildung 5-5: Gasentwicklung und Temperaturprofil bei 850 [°C].	93
Abbildung 5-6: Verhalten von Sauerstoff und Kohlenstoff beim Versuch mit 850 [°C].	94
Abbildung 5-7: Gasentwicklung und Temperaturprofil bei 900 [°C].	95
Abbildung 5-8: Verhalten von Sauerstoff und Kohlenstoff beim Versuch mit 900 [°C].	96
Abbildung 5-9: Gasentwicklung und Temperaturprofil bei 950 [°C].	97
Abbildung 5-10: Verhalten von Sauerstoff und Kohlenstoff beim Versuch mit 950 [°C].	98
Abbildung 6-1: Gasentwicklung und Siebtemperatur bei 850 [°C].	101
Abbildung 6-2: Gasentwicklung und Siebtemperatur bei 900 [°C].	102
Abbildung 6-3: Gasentwicklung und Siebtemperatur bei 950 [°C].	103
Abbildung 6-4: Sauerstoff-,Kohlenstoff- und Eisenoxidbilanz bei 850 [°C].	104
Abbildung 6-5: Sauerstoff-,Kohlenstoff- und Eisenoxidbilanz bei 900 [°C].	105
Abbildung 6-6: Sauerstoff-,Kohlenstoff- und Eisenoxidbilanz bei 950 [°C].	106

Abbildung 6-7: ΔG -Werte der Eisenoxide und der Boudouard Gleichung über die Temperatur.....	107
Abbildung 6-8: Baur-Glaessner-Diagramm mit Boudouard-Linie bei unterschiedlichen Drücken.	108
Abbildung 6-9: Mikrosonden-Aufnahme der Roh-HBI-Probe.....	109
Abbildung 6-10: Mikrosonden-Aufnahme des Kohlenstoffs der Roh-HBI-Probe.....	110
Abbildung 6-11: Mikrosonden-Aufnahme des Eisens der Roh-HBI-Probe.	111
Abbildung 6-12: Mikrosonden-Aufnahme der HBI-Probe aus Versuch 1.	112
Abbildung 6-13: Mikrosonden-Aufnahme des Kohlenstoffs der HBI aus Versuch 1.....	113
Abbildung 6-14: Mikrosonden-Aufnahme des Eisens der HBI-Probe aus Versuch 1.....	114
Abbildung 6-15: Mikrosonden-Aufnahme der HBI-Probe aus Versuch 2.	115
Abbildung 6-16: Mikrosonden-Aufnahme des Kohlenstoffs der HBI-Probe aus Versuch 2.....	116
Abbildung 6-17: Mikrosonden-Aufnahme des Eisens der überprüften HBI-Probe aus Versuch 2.	117
Abbildung 6-18: Mikrosonden-Aufnahme der HBI-Probe aus Versuch 3.	118
Abbildung 6-19: Mikrosonden-Aufnahme des Kohlenstoffs der HBI-Probe aus Versuch 3.....	119
Abbildung 6-20: Mikrosonden-Aufnahme des Eisens der HBI-Probe aus Versuch 3.....	120
Abbildung 7-1: Vergleich der Massenbilanz der unterschiedlichen Versuche.....	122
Abbildung 7-2: Vergleich zwischen Massenbilanz der Gasanalyse und der chemischen Analyse bei den verschiedenen Versuchen.	123

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-I: Zusammensetzung des Reduktionsgases beim MIDREX [®] -Verfahren [4]	11
Tabelle 3-II: Reduktionsgas des HyL [®] -III-Verfahrens [19].	14
Tabelle 3-III: Chemische Zusammensetzung des Eisenschwamms > 3 [mm] [36].	25
Tabelle 7-I: Randbedingung der verschiedenen Versuche.....	124
Tabelle 7-II: CO ₂ -Starttemperaturen der verschiedenen Versuche.	125
Tabelle 7-III: CO-Starttemperaturen der verschiedenen Versuche.....	126
Tabelle 7-IV: CO ₂ -Starttemperaturen des zweiten Signals der verschiedenen Versuche.	127
Tabelle 7-V: CO-Starttemperaturen des zweiten Signals der verschiedenen Versuche.	128
Tabelle 7-VI: Vergleich der Kohlemonoxid-Maxima der verschiedenen Versuche.....	130
Tabelle 7-VII: Vergleich der Kohlendioxid-Maxima der verschiedenen Versuche.	131

1 Einleitung

Die Erzeugung von Roheisen erfolgt hauptsächlich über die Route des Hochofens. Durch das steigende Umweltbewusstsein und den Drang alternative Wege für die Produktion zu finden, entwickelten sich die Direktreduktionsverfahren. Mittlerweise gibt es einige Verfahrenswege beziehungsweise Patente hierzu, jedoch den Schritt aus dem Stadium der Versuchsanlage zur Produktion im großtechnischen Maße haben nur wenige geschafft. An dieser Stelle seien das MIDREX[®]-Verfahren, das HYL/EnergIron[®], das SL/RN[®]-Verfahren und die Wirbelschichtkaskade des FINMET[®]-Prozesses zu nennen. Der theoretische Teil dieser Arbeit erörtert genauer die verschiedenen Verfahren und deren Unterschiede zueinander. Die Produkte aus diesen Verfahren sind direkt reduziertes Eisen (DRI) und heiß brikettiertes Eisen (HBI). Der Herstellungsweg beziehungsweise die Methodik des Brikettierens wird ebenfalls im theoretischen Teil dieser Arbeit beschrieben.

Diese Arbeit beschäftigt sich im Wesentlichen mit den physikalisch-chemischen Prozessen, welche durch die Erhitzung von heiß brikettieren Eisens in einer inerten Atmosphäre auftreten. Der markanteste Unterschied hierbei liegt in dem Gas, welches das direkt reduzierte Eisen umgibt, da dieses keinen Einfluss und kein Mitwirken zur Reduktion des Vormaterials bewirkt. Des Weiteren wird in dieser Arbeit versucht die auftretenden Phänomene und Ereignisse mittels der vorhandenen Grundlagen der Thermodynamik zu beschreiben.

2 Aufgabenstellung - Aufheizverhalten von Eisenschwamm in inerter Atmosphäre

Die Zielstellung der vorliegenden Arbeit ist es, das Aufheizverhalten von Hot Briquetted Iron (HBI) in einer inerten Atmosphäre zu untersuchen. Vorab soll eine Aufarbeitung der theoretischen Grundlagen der Thermodynamik, Kinetik, Diffusionsgeschwindigkeiten von Sauerstoff und Kohlenstoff in unterschiedlichen Gefügen sowie der Boudouard-Reaktion auf das gestellte Aufgabengebiet hinführen. Die Hauptaufgaben sind:

- die Untersuchung der Vorversuche von Saarstahl AG, dem Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie und SGA Liebenburg,
- Durchführung von Versuchen mit konstanten Parametern der HBI-Masse, Druck, Haltezeit und N₂-Volumenstrom, hierzu
 - die Variation der Versuchstemperatur zur Ermittlung des Sticking-Verhaltens,
 - die Kohlenstoff- und Sauerstoffbilanz der Ergebnisse der Gasanalyse,
 - die Kohlenstoff- und Sauerstoffbilanz der Ergebnisse der chemischen Analyse und
 - der Vergleich der durchgeführten Bilanzen und Vergleich der Versuche.

Die nachstehende Aufzählung beschreibt die gewählte Methodik:

- Zerkleinerung und Siebung des HBI auf eine Stückgröße von 10-16 [mm],
- Einsatz eines widerstandsbeheizten Vertikalofens mit gekoppelter Gasanalyse,
- definierte Chargierung (Keramik-HBI-Keramik) zur gleichmäßigen Druckverteilung,
- Festigkeitsüberprüfung mittels Prüftrommel,
- Metallographische Präparation und Analyse mittels Mikrosonde,
- Software-Auswertung der Daten.

3 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel erörtert die Herstellwege des direkt reduzierten Eisens und die Herstellung des Produktes HBI, sowie die physikalisch chemischen Grundlagen beziehungsweise Phänomene welche durch das Aufheizen auftreten.

3.1 Allgemeines über Direktreduktionsverfahren

Direktreduktion bezeichnet die Verfahren der Eisenerzreduktion zur Erzeugung eines Produktes mit hohem Anteil an metallischen Eisen unter Vermeidung der schmelzflüssigen Phase. Verfahrenstechnisch werden die Prozesse in Schachttöfen, Drehrohröfen, Wirbelschichten oder in Retorten realisiert, wobei die Temperatur in Bereichen zwischen 750 und 1050 [°C] liegt. Der Reduktionsgrad des Eisens aus seinen Oxiden liegt je nach Verfahren zwischen 80-95 % und es entsteht als Produkt ein fester Eisenschwamm. Die Aufteilung der Verfahren erfolgt üblicherweise nach dem genutzten Reduktionsmittel (Gasreduktionsverfahren oder Feststoffreduktionsverfahren), wobei 75 % der weltweiten Produktion von Eisenschwamm mit Gasreduktionsverfahren produziert wird. Als Reduktionsgase kommen in diesen Verfahren Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Gemische beider Komponenten zum Einsatz. Kohle verschiedener Körnung und Zusammensetzung dient als festes Reduktionsmittel bei den Feststoffreduktionsverfahren. Die Anforderungen an die Erze für die Direktreduktion sind ein hoher Gehalt an Eisen bei geringer Gangart, geringe Gehalte an unerwünschten Stahlschädlingen (Cu, Sn, Zn) und eine geringe Zerfallsneigung bei der Reduktion [1].

Die Entwicklung der Direktreduktion geht zurück in die sechziger Jahre, mit dem Hintergrund minderwertige, feinkörnige Erze zu verarbeiten. Hierbei kommen nicht verkockbare Kohlen und Brennstoffe wie Erdgas und Erdöl, die im Hochofen nur schlecht Verwendung finden, zum Einsatz. In den folgenden Jahren erfolgte die Erstellung vieler Verfahren und Verfahrenskonzepte. Die Produktion des neuen Produktes Eisenschwamm überschritt schon 1976 die Grenze von 5 Mio. DRI [t/Jahr]. Voraussagen für die weiteren Jahre prognostizierten einen exponentiellen Anstieg, welcher jedoch ausblieb. [2, 3, 4]

Die Eisenschwammweltproduktion belief sich 1995 auf 30,67 Mio. DRI [t/Jahr]. Der vermehrte Bau von Elektrolichtbogenöfen und die damit einhergehende Schrottproblematik führen zwangsweise zu einem Anstieg der Eisenschwammproduktion. [5]

Definition Direktreduktion:

„Unter Direktreduktion versteht man die Reduktion von Eisenerzen unter Vermeidung der schmelzflüssigen Phase. Das Erz wird mit Hilfe von festen, flüssigen oder gasförmigen Reduktionsmitteln im festen Zustand reduziert. Zu Beginn ihrer Entwicklung wurde die Direktreduktion als Alternative zum Hochofenverfahren betrachtet. Heute sollte sie als Konkurrenz beziehungsweise eher als Ergänzung zum Schrotteinsatz bei der Elektrostahlerzeugung gesehen werden.“ [2]

Merkmale der Direktreduktion [6, 7, 8]:

- Benutzung lokal erhältlicher Kohle oder Erdgas anstatt von Koks.
- Kein beziehungsweise geringes Erfordernis eines Energieverbundes.
- Keine Produktion von Koppelprodukten (z.B.: Exportgas), welche die technische und wirtschaftliche Flexibilität verringern.
- Herstellung eines qualitativ hochwertigen Eisenträgers mit möglichst geringen Ausgaben, welcher preislich als Konkurrenz zu Schrott auftreten kann und zugleich keine Stahlschädlinge (Cu, Sn, Zn) beinhaltet.
- Einige Direktreduktionsverfahren erfordern keine aufwendige Vorbereitung des Möllers wie beim Hochofenverfahren (Wirbelschicht – Feinerzeinsatz)
- Kleine Produktionseinheiten lassen eine flexible Anpassung an die Nachfrage und eine Produktionsentwicklung in kleinen Investitionsschritten zu.
- Verringerte Belastung der Umwelt mit reduziertem Verbrauch an Primärenergie, Schadstoff- und CO₂- Ausstoß. Zum Teil ermöglicht durch das Weglassen von Kokereien, Sinter- oder Pelletieranlagen.

Für Entwicklungsländer [2]:

- Möglichkeit des Exports bedingt durch niedrige Energie- und Lohnkosten, was eine billigere Produktion von Eisenschwamm oder aus dem Eisenschwamm erzeugten Halbzeugen erlaubt.
- Verzicht oder Minimierung von Schrottimport.

Für Industrieländer [9]:

- Ersatz beziehungsweise Ausgleich des Mangels an qualitativ hochwertigem Schrott.
- Verwendung zur Produktion sehr hochwertiger Stahlsorten.

3.1.1 Produktionsmengen von DRI/HBI

Die weltweite Produktion von DRI hat die Marke von 73,32 Millionen Tonnen im Jahr 2011 erreicht. Eine Statistik über den Verlauf der Produktionsmengen seit 1970 veranschaulicht die **Abbildung 3-1**.

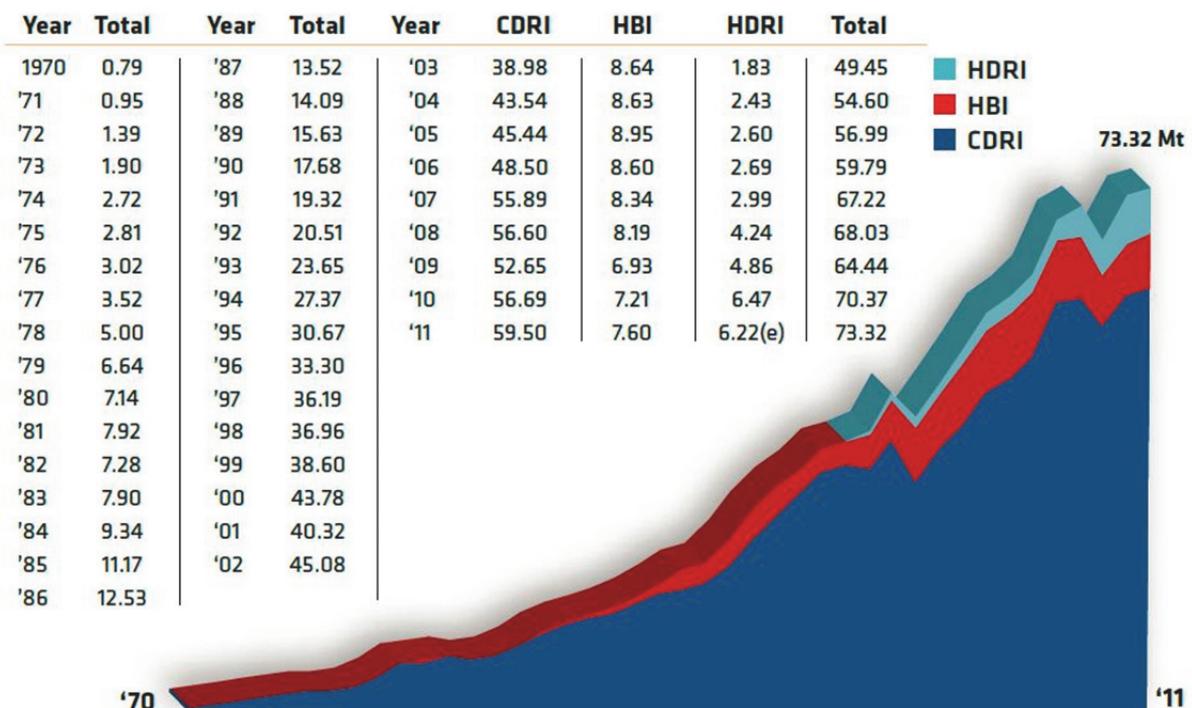


Abbildung 3-1: DRI Jahresproduktionsmengen im Jahr 2011 [10].

Anhand der **Abbildung 3-2** kann man erkennen, dass derzeit das MIDREX[®]-Verfahren mit knapp über 60 Prozent der führende Herstellungsprozess für direkt reduziertes Eisen ist. Schon weiter abgeschlagen, mit 23,6 Prozent Marktanteil, liegen die auf Kohle basierenden Direktreduktionsprozesse. Desweiteren gibt es mit einem Anteil von 15,2 Prozent noch den

HYL/Energiron®-Prozess und in sehr geringem Ausmaß noch die auf Wirbelschicht basierenden Prozesse (z.B. FINMET®).

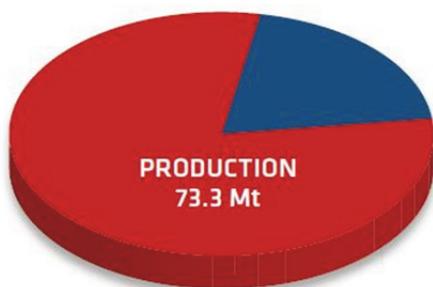


Abbildung 3-2: DRI Produktionsanteile der verschiedenen Prozesse im Jahr 2011 [10].

In einigen Regionen der Welt stagniert das Wachstum, aber in anderen Regionen steigt die Produktion an. Vier Nationen erlebten ein signifikantes Wachstum. Dies beinhaltet die Vereinigten Arabischen Emirate (VAE) mit einem Anstieg von 1,1 Millionen Tonnen, Venezuela, das 0,7 Millionen Tonnen mehr als im Vorjahr erzeugte, Mexiko, mit einem Plus von 0,5 Millionen Tonnen und Russland, welches einen Wachstum von 0,4 Millionen Tonnen erfuhr. [10]

Der Vergleich zwischen Kapazität und Produktionsmengen in **Abbildung 3-3** verdeutlicht, dass die Produzenten auch in den kommenden Jahren mit einem weiteren Ansteigen der Zahlen rechnen.

Total Installed DR Capacity: 86.7 Mt
Status as of 12/31/11



2011 World Direct Reduction Capacity and Production per technology

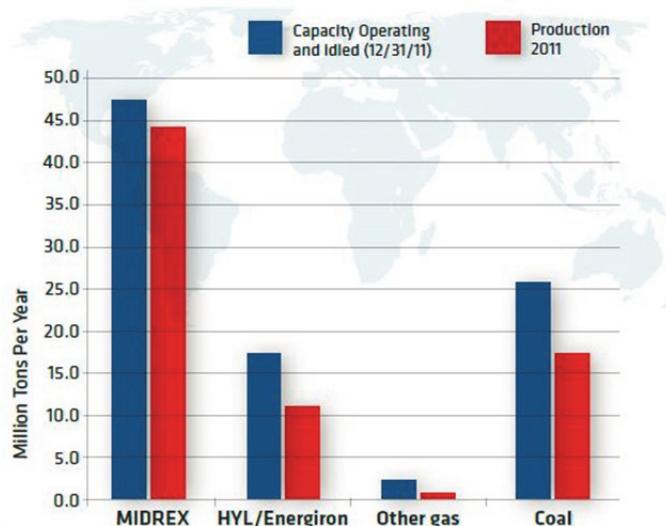


Abbildung 3-3: DRI Produktionskapazität und tatsächliche Produktion im Jahr 2011 [10].

3.1.2 Produktionsstaaten

Die Spitzenproduzenten von DRI haben ihren Sitz in Asien/Ozeanien, Mittlerer Ost/Nord Afrika und Lateinamerika. Ebenfalls sei noch Russland und Osteuropa zu nennen. Die Statistik in **Abbildung 3-4** zeigt, dass in Regionen wo Erdgas als Energieträger zur Verfügung steht die DRI-Produktion am höchsten ist.

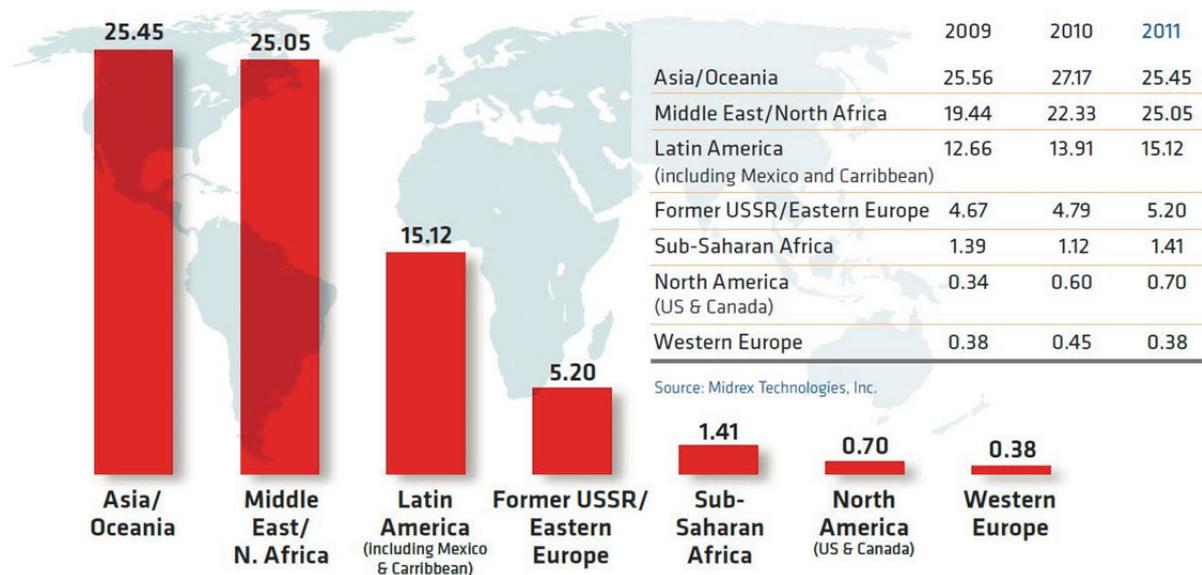


Abbildung 3-4: DRI Produktion nach Standorten im Jahr 2011 [10].

3.2 Direktreduktionsverfahren

In den folgenden Unterpunkten werden die wichtigsten Direktreduktionsverfahren erörtert und die typischen Merkmale der verschiedenen Prozesse erläutert.

3.2.1 Schachtöfen

Schachtöfen sind verfahrenstechnisch gesehen bewegte Festbetten (Berührungsbetten), wobei die Erzstücke in andauerndem wechselseitigem Kontakt mit den benachbarten Teilchen stehen. Der Prozess mit Schachtöfen charakterisiert die energetisch bestmögliche konstruierte Verfahrensführung, mit optimierten Werten im Konsum an Energie von zirka 10 [GJ/t] DRI. [6]

Besondere Anforderungen verfahrensspezifischer Art muss jedoch der Eisenträger mit sich bringen. Der Betrieb der Schachtöfen lief anfänglich mit 100 % Pellets, jedoch können

Diskrepanzen in der Durchgasung der Schüttsäule nicht wie im Hochofen durch ein Koksgerüst kompensiert werden. Dessen ungeachtet lassen sich die Pelleteigenschaften gemäß den Erfordernissen des Schachtofens adjustieren. Seither nutzen die moderneren Schachtöfen einen kostengünstigeren Mischeinsatz von Stückerz und Pellets. Es besteht jedoch die Forderung nach optimierten Eigenschaften der Stückerze in Zusammenhang mit Zerfall, Sticking-Verhalten und Gangart. Als zweckmäßige Stückerze erweisen sich beispielsweise Mount Newman, Mutuca, San Isidro oder Sishen. [3, 4]

3.2.1.1 MIDREX®-Prozess

Das MIDREX®-Verfahren ist ein kontinuierliches Gasreduktionsverfahren und gehört mit 73 Anlagen [10] zu dem bedeutendsten Direktreduktionsverfahren. Die Entwickler dieses Verfahrens sind die Midland-Ross-Coperation und die Korf-Stahl AG. Die 1965 gebaute Pilotanlage in Toledo/Ohio hat eine Kapazität von 1,5 [t]. Die ersten Großanlagen wurden 1969 in Portland/Oregon errichtet (2 x 200000 [t/a]) [13]. 1972 erfolgte die Inbetriebnahme eines MIDREX®-Schachtofens mit einer nominellen Kapazität von 400000 [t/a] in den Hamburger Stahlwerken. 1995 erzeugte dieses Aggregat 170000 DRI [t/a] und galt als einzige erzeugende Direktreduktionsanlage in Europa. Mit dem heutigen Stand der Technik lassen sich Anlagen mit einer Kapazität von 2,4 Mio. [t/a] herstellen [12]. Allein das MIDREX®-Verfahren produzierte 2011 46,8 Mio. [t] DRI (60,5 % der Weltjahresproduktion) [10]. [4, 5, 14, 15]

Das MIDREX®-Verfahren ist ein Prozess zur Direktreduktion von Stückerz und/oder Pellets. **Abbildung 3-5** illustriert die Aufteilung der Einsatzmaterialien, in der Regel 80 % Pellets und 20 % Stückerz. Jedoch erlaubt die Anlage einen Betrieb mit Stückerzeinsätzen bis zu 50 %. [3, 4]

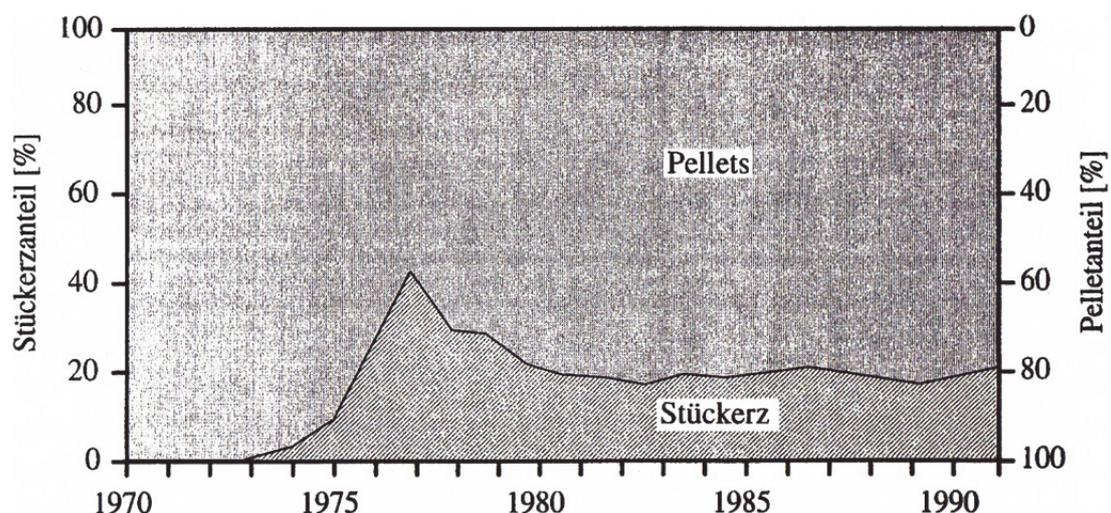


Abbildung 3-5: Eisenerzeinsatz bei MIDREX®-Verfahren [3].

Das MIDREX[®]-Verfahren, dargestellt in **Abbildung 3-6** setzt fünf metallurgische und verfahrenstechnische Grundprinzipien um, welche zu einer weitgehenden Prozessoptimierung führten: [15]

- Die Reduktion erfolgt im Gegenstromprinzip.
- Die Rückführung des Gichtgases und Nutzung des Oxidationspotentials um Methan zu spalten.
- Die kontinuierliche Dissoziation von Methan passiert mittels CO₂ annähernd bei stöchiometrischen Verhältnissen.
- Durch das Ausnutzen der fühlbaren Wärme des Abgases des Reformers werden verschiedene Gasströme vorgewärmt.
- Die Kühlung des Produktes erfolgt auf nahezu Umgebungstemperatur.

Der Prozess besteht aus einem Schachtofen mit zwei Gaskreisläufen:

- dem Reduktionsgas- und
- dem Kühlgaskreislauf (nur bei DRI Produktion). [4]

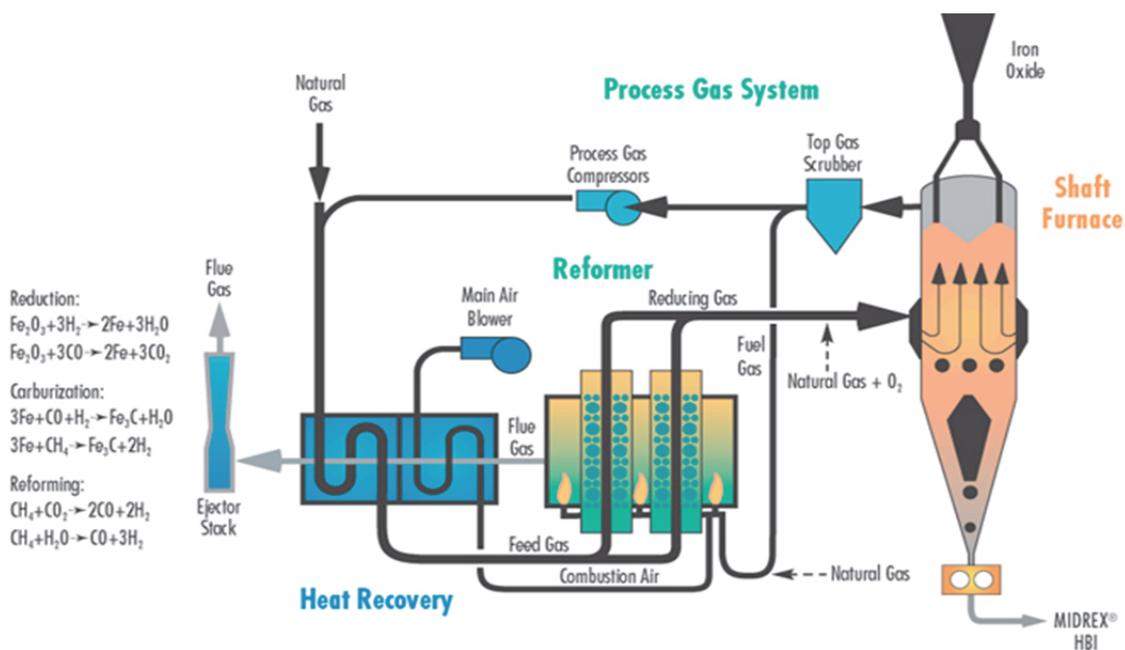


Abbildung 3-6: MIDREX[®]-Prozess-Schema [11].

Der Reduktionsschachtofen weist verschiedene Zonen auf und besteht aus unterschiedlichen Komponenten. Die Form des Reduktionsbereiches ist zylindrisch und erreicht Durchmesser bis zu 6 [m], siehe **Abbildung 3-6**. Aus dem über Förderbänder beschickten Chargier-Bunker gelangt das Erzgut in eine Gasschleuse und das Abziehen

geschieht über mehrere Verteilerrohre. Unter der Reduktionszone ist die Reduktionsgaseinspeisung und –verteilung platziert. Darunter befindet sich die Kühlzone, welche sich zum Austrag hin verjüngt. Hier geschieht die Abkühlung und Passivierung des Eisenschwamms. Um mögliche produzierte Großagglomerate zu zerkleinern, hat die Kühlzone sogenannte „shunk-breaker“ positioniert. Darauffolgend sind Konstantenförderer und der Kühlgasverteiler angeordnet. Auf zwei Ebenen zwischen Kühlgasverteiler und der unteren Gasschleuse sind erneut Konstantenförderer positioniert. Nach Durchlaufen der Gasschleuse wird das reduzierte und gekühlte Einsatzgut über einen Pendelaustrag abgezogen. [4]

Das MIDREX[®]-Verfahren wird - gegensätzlich zu den meisten Gasreduktionsprozessen - bei Umgebungsdruck gefahren. Um keine Falschlufft in den Prozess zu saugen, schützt ein Sperrgas den Prozess. Dieses wird oben und unten in den Schachtofen eingeblasen. Es setzt sich aus einer Mischung aus Frischgas und gekühltem Rauchgas zusammen, welches aus dem Reformier kommt. [15]

Anteilig gerät das Sperrgas in die Reduktionszone bzw. in die Kühlzone des Ofens und vermischt sich dort mit dem Prozessgas. Das restliche Sperrgas entweicht durch die obere Gasschleuse über die Beschickungseinrichtung bzw. durch die untere Gasschleuse über den Pendelaustrag. Circa 5 [mbar] macht der Überdruck des Sperrgases gegenüber dem Ofendruck aus. Auch Schieber und Messeinrichtungen werden mit Sperrgas beaufschlagt, um einen Eintrag von Falschlufft zu verhindern. [4]

Das Reduktionsgas wird mittels Umsetzung von Erdgas mit Kohlendioxid und dem (Rest-) Wasserdampf des zurückgeleiteten Gichtgases im Reformier erzeugt. Die Zusammensetzung des Gases stellt sich in den Spaltrohren des Reformiers ein, wobei die von außen beheizten Rohre mit einem Katalysator ausgefüllt sind. Beim Verlassen des Reformiers hat das Reduktionsgas eine Temperatur von etwa 900 [°C]. Die Kühlung des Gases erweist sich als notwendig, um eine Schachteintrittstemperatur von ca. 800 [°C] zu erreichen. Aufgrund des Erweichungsverhaltens der Pellets oder des Stückerz/Pelletsgemisches ist die Temperatur nach oben hin begrenzt. Aus dem Erweichen der Eisenträger resultiert eine Störung der Durchgasung des Schachtofens, was mit einer unvollständigen Umsetzung der Reduktion einhergeht. Wenn das Gas die Reduktionszone verlässt, erfolgt das Abziehen als Gichtgas aus dem Reduktionsschacht. [4]

Da Anteile des Wasserdampfes bei der Reinigung des Topgases auskondensieren (wobei das Gichtgas neben CO₂ und Rest-H₂O außerdem CO und H₂ beinhaltet), stellt sich am Schachteintritt ein H₂/CO-Verhältnis des Reduktionsgases von cirka 1,5 % ein. Am Schachteintritt hat das Reduktionsgas einen Oxidationsgrad von etwa 7,5 %. (siehe **Tabelle**

3-I). Aus Gründen der Lage der Gleichgewichte im System Fe-C-O-H existiert ein Limit des Oxidationsgrades des Gichtgases und somit der Gasausnutzung von etwa 40 %. Zwischen Schachteintritt und Gicht ergibt sich im gegenwärtigen Fall eine Differenz des Reduktionspotentials von 32,5 %. [4]

Als Gas zum Heizen für die Reformer findet jener Teil des Gichtgases Verwendung, der nicht zum Reformer zurückgeführt wird. Die Optimierung dieses Verfahrens wird durch die exakte Deckung des Bedarfs für das Reformieren und Heizen der anfallenden Gichtgasmenge erreicht. [4]

Die Temperatur bei der Reduktion liegt im Bereich von etwa 800 [°C]. Bei dieser Temperatur würde der Eisenschwamm beim Kontakt mit Luft rückoxidieren. Das Kühlen des reduzierten Erzes mittels Kühlgas im Unterteil des Schachtes dient zur Passivierung des Eisenschwamms. Mit Hilfe eines Verteilers strömt dieses Kühlgas gleichmäßig verteilt über den Querschnitt des Ofens in die Kühlzone. Für das Kühlgas existiert ein eigener Kreislauf. Zum Waschen und Kühlen des heißen aus dem Ofen abgezogenen Kühlgases wird ein Wäscher mit Kühlwasser eingesetzt. Das gewaschene und gekühlte Gas wird durch ein Gebläse erneut in den Ofen rezykliert. Zur Vermeidung der Vermischung der Gase existiert zwischen der Reduktionszone und der Kühlzone ein neutrales Gebiet. [4]

Tabelle 3-I: Zusammensetzung des Reduktionsgases beim MIDREX[®]-Verfahren [4]

Symbol	Einheit	Reduktionsgas	Gichtgas, nass
H ₂	Vol. %	55	38
CO	Vol. %	34	20
H ₂ O (Dampf)	Vol. %	5	22
CO ₂	Vol. %	2	16
CH ₄	Vol. %	2	2
N ₂	Vol. %	2	2
Oxidationsgrad	%	7,5	39,5
Temperatur	°C	800	400
Druck	bar	0,9	0,6

Ein Schachtofen kann pro Tag 3000 [t] DRI, mit Spitzen von 3200 [t] DRI, erzeugen [16], wobei der Verbrauch an Erdgas bei etwa 10 [GJ/t] DRI und der Stromverbrauch bei 50 [kWh/t] DRI liegt. Dies bedeutet zusammen 10,5 [GJ/t] DRI [17]. Der produzierte Eisenschwamm weist einen Metallisierungsgrad von ungefähr 95 % und einen Kohlenstoffgehalt von 1 bis 2 % auf [18]. [4]

3.2.1.2 HyL[®]-III-Prozess

Das von der Firma *Hojalata y Lamina S. A.* in Monterrey (Mexiko) installierte HyL[®]-III-Verfahren gehört ebenso zu den Gasreduktionsverfahren. Dieser Prozess stellt eine Verbesserung des HyL[®]-I-Verfahrens dar. Der Marktanteil lag 2011 bei 15,2 % der Welteisenschwammproduktion, das bedeutet 11,14 Mio. [t] [10]. 1995 betrug der Marktanteil 18,8 % [14] und laut Steffen R. et al. sollte dieser steigen, da durch den Umbau der diskontinuierlich arbeitenden Retorten der älteren HyL[®]-I-Anlagen zu kontinuierlich arbeitende HyL[®]-III-Schachtofen eine Produktionssteigerung erfolgen soll [5]. [4]

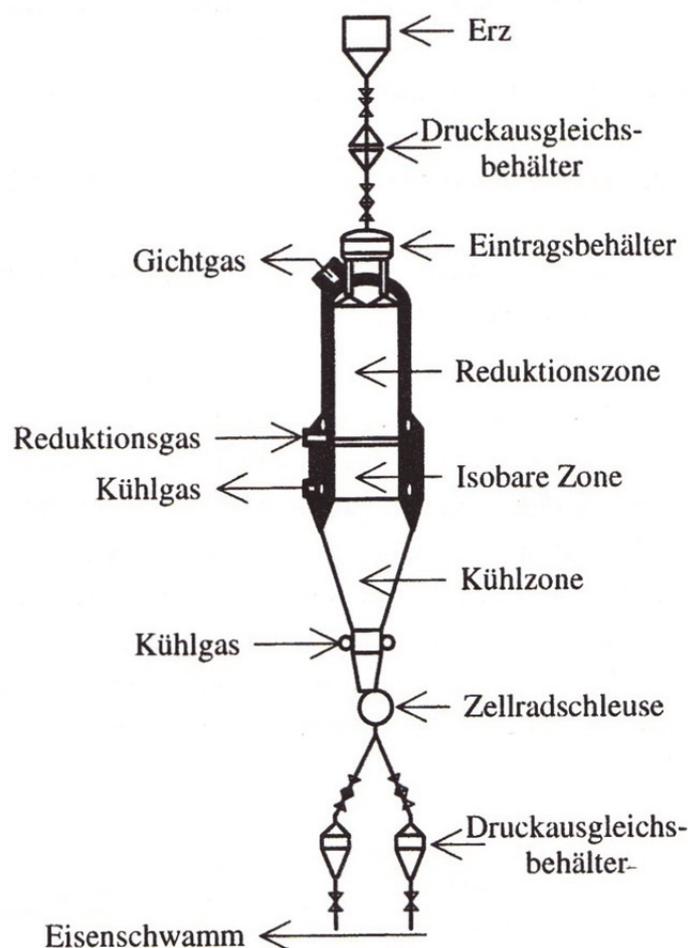


Abbildung 3-7: HyL[®]-III-Schachtofen mit Ein- und Austragssystem [19].

Beim HyL[®]-III-Verfahren kommen Stückerze und/oder Pellets zum Einsatz, um diese zu Eisenschwamm zu reduzieren. Im Unterschied zum MIDREX[®]-Verfahren besteht auch die Möglichkeit des reinen Stückerz- bzw. Pelletbetriebes. Bei diesem Verfahren sind die Gassysteme der Reduktionsgaserzeugung und Schachtofen zwei voneinander getrennte Kreisläufe. [4, 20]

Die Chargierung des Erzes in den Reaktor erfolgt über ein Schleusensystem in den Prozess. Nach der Reduktion reguliert ein Zellenrad am Boden den Austrag des Erzes. In einem Schleusensystem unter dem Zellenrad erfolgt die Entspannung und kontinuierliche Austrag des Eisenschwammes. Analog dem MIDREX[®]-Verfahren teilt sich der Schachtofen in zwei Zonen auf, der Reduktions- und der Kühlzone, ersichtlich in **Abbildung 3-7**. Annähernd bei der Hälfte des Reaktors erfolgt die Einleitung des heißen Reduktionsgases, welches aufwärts im Gegenstrom zum Erz fließt. Das verbrauchte Reduktionsgas verlässt den Schacht mit einer Temperatur von 400 bis 450 [°C]. Es wird anschließend gekühlt und in zwei Teilströme aufgeteilt. Ein Teil des ausgeschleusten Gases aus dem Reduktionskreislauf dient als Brenngas. Der zweite Teilstrom wird mit dem im Gaserzeuger produzierten frischen Reduktionsgas gemischt. [4, 19, 21]

Die Erzeugung des Reduktionsgases hängt nicht vom Reduktionsgaskreislauf ab. Aus diesem Grund entstehen verschiedene Vorteile [4]:

- Die Gaserzeugung muss nicht durch eine Unterbrechung des Schachtbetriebs gestoppt werden.
- Der Einsatz von Erzen mit hohem Schwefelgehalt stellt kein Problem dar, da eine Vergiftung des Katalysators im Reformier nicht zustande kommt.

Das in der Großchemie gebräuchliche Steam-Reforming-Verfahren aus Erdgas dient zur Erzeugung des Reduktionsgases. Das Auskondensieren des Wasserdampfes aus dem primär gebildeten Reduktionsgas ist notwendig, da die Umsetzung auf Dampfüberschuss basiert. Das Mischungsverhältnis des frischen Reduktionsgases mit dem aufbereiteten Gichtgas des Schachtofens liegt bei 1:2. Anschließend findet ein Aufheizen auf 850-930 [°C] und ein Zuführen unter einem Druck von 5,5 [bar] in den Schachtofen statt. Zur Reinigung des recycelten Gichtgases findet eine Kohlesäurewäsche ihre Anwendung, wobei damit zwangsläufig eine Wasserdampfkondensation einhergeht. Das Schema des HyL[®]-Prozesses veranschaulicht **Abbildung 3-8**. Desweiteren sind noch alternative Reduktionsgase angeführt. Die Zusammensetzung des Reduktionsgases gibt die **Tabelle 3-II** wieder. [4, 19, 21]

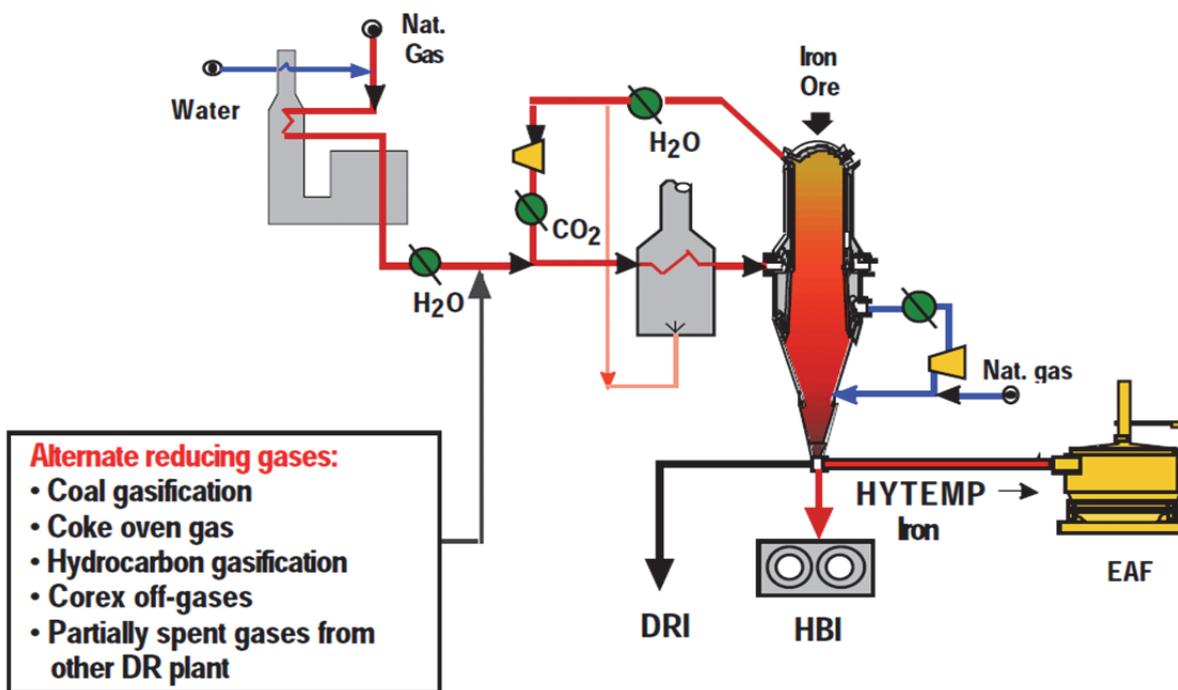


Abbildung 3-8: Das HyL[®]-III-Verfahren mit CO₂-Wäsche [22].

Tabelle 3-II: Reduktionsgas des HyL[®]-III-Verfahrens [19].

Symbol	Einheit	Reduktionsgas
H ₂	Vol. %	74,1
CO	Vol. %	13,0
H ₂ O (Dampf)	Vol. %	1,4
CO ₂	Vol. %	3,3
CH ₄	Vol. %	7,0
N ₂	Vol. %	1,2
Oxidationsgrad	%	7,5
Temperatur	°C	930
Druck	bar	5,5

Das Limit der Schachteintrittstemperatur des Reduktionsgases entsteht durch das Erweichungsverhalten der Eisenträger. Nachdem die Reduktion von Eisenoxid mit

Wasserstoff endotherm, Formel (1-1), aber die Reduktion mit Kohlenmonoxid schwach exotherm, Formel (1-2), abläuft, folgt dass die Reduktion mit Wasserstoff weitgehend dominiert. [4]



Dadurch erlauben HyL[®]-III-Schachtöfen eine höhere Eintrittstemperatur des Gases als bei Schachtöfen, welche ein niedrigeres H₂/CO-Verhältnis des Reduktionsgases aufweisen, wie beispielsweise das MIDREX[®]-Verfahren. [4]

Der Eisenschwamm wandert nach der Reduktionszone in die sogenannte isobare Zone, welche gaseitig die Reduktionszone von der Kühlzone entkoppelt. Durch ein von unten einströmendes und im Gegenstrom geführtes Kühlgas erfolgt die Abkühlung des Eisenschwammes im unteren konischen Teil des Schachtofens. Das Gas hat nach dem Abzug aus der Kühlzone Temperaturen um 500-550 [°C], wo es anschließend gekühlt, gefiltert und erneut in die Kühlzone rezykliert. Eine Optimierung der Kühlwirkung entsteht durch eine Anreicherung mit Erdgas, wo durch die Crack-Reaktion der Kohlenwasserstoffe der Kohlenstoffgehalt im Eisenschwamm eingestellt wird. Abgesehen von einer Aufkohlung entsteht durch Zugabe von Erdgas eine zusätzliche Produktion von H₂ und CO. Dies minimiert die für die Reduktion erforderliche Menge an Frischgas aus dem Reformer. Die Temperatur des Eisenschwamms beim Austrag beträgt ca. 40 [°C]. [4, 19, 21]

Eine weitere Variation des HyL[®]-Verfahrens ist das Hytemp[®]-Verfahren. Hierbei schließt an den Schachtofen ein pneumatisches Fördersystem an. Dieses beschickt einen Elektrolichtbogenofen direkt mit dem heißen Eisenschwamm, welcher eine Temperatur von etwa 650 [°C] besitzt. Eine schemenhafte Darstellung zeigt **Abbildung 3-9**. [4]

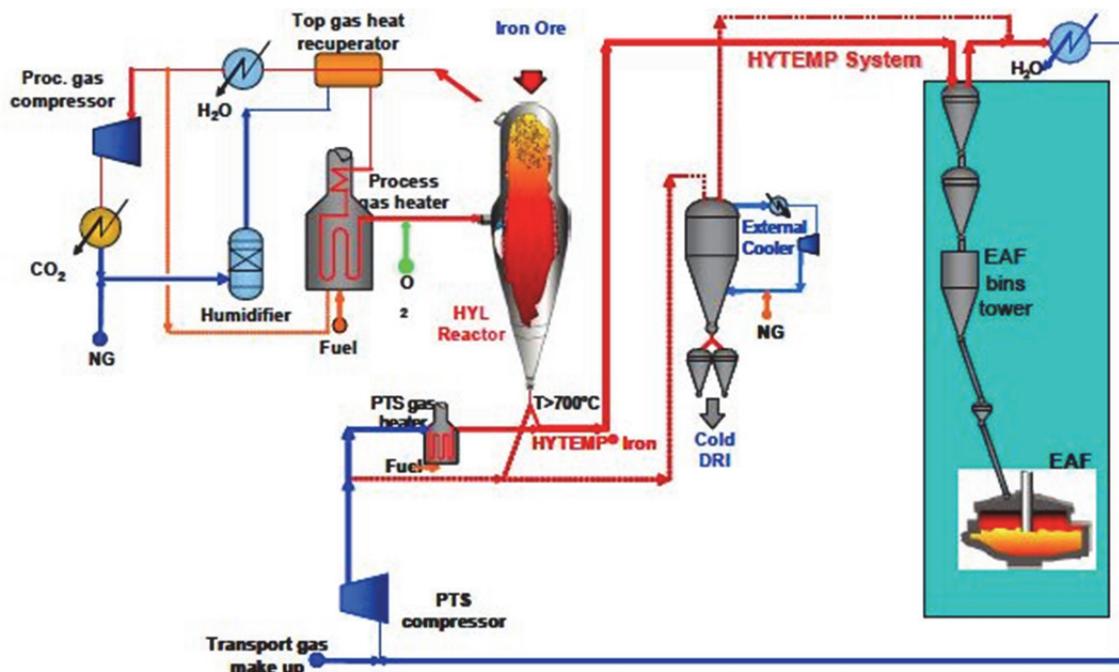


Abbildung 3-9: Schematische Darstellung des Hytemp®-Verfahrens [23].

HYL® wurde mit Daniell® & Co. vereinigt und bildet eine Allianz zur Entwicklung und Bereitstellung von Direktreduktionstechnologie und Anlagen weltweit. Dieses Bündnis genannt HYL®-EnerIron kombiniert die lange Erfahrung von HYL® mit der Direktreduktionserfahrung bei Anlagen und Equipment-Design und Lieferfähigkeit von Daniell®, um ein wettbewerbsfähiges Paket weltweit anzubieten. [23]

Der ZR Prozess, dargestellt in **Abbildung 3-10**, ist ein wichtiger Schritt zur Verringerung der Größe und Verbesserung der Effizienz der Direktreduktionsanlagen. Durch Einbringung von Erdgas als „make-up“-Gas in den Reduktionsgaskreislauf und Einblasen von Sauerstoff am Eintritt des Reaktors werden Reduktionsgase „in-situ“ erzeugt. Durch diesen Prozessschritt erreicht man optimale Reduktionseffizienz und erlaubt das Weglassen eines externen Reformers. Dadurch sinken die Investitionskosten für ZR Anlagen um bis zu 15 % gegenüber konventionellen Direktreduktionsanlagen (mit Reformer). [23]

Die Gesamtenergieeffizienz des ZR Prozesses wird durch die Integration einer partiellen Verbrennung, Vorreformierung und „in-situ“-Reformierung innerhalb des Reaktors optimiert. Dadurch nutzt das Produkt die dem Prozess zugeführte Energie bestmöglich, mit einem Minimum an Energieverlust an die Umgebung. [23]

Das HYL®-ZR-Verfahren basiert auf der Reduktion von Eisenerz mittels Reduktionsgasen, welche mittels teilweiser Verbrennung und „in-situ“ Reformierung von Erdgas erzeugt werden, mit dem Vorteil der katalytischen Wirkung von metallischen Eisen im

Reduktionsreaktor. Die Anlage kann für die Herstellung von kaltem DRI oder heißem DRI für die direkte Chargierung einer Schmelzanlage ausgelegt werden. [23]

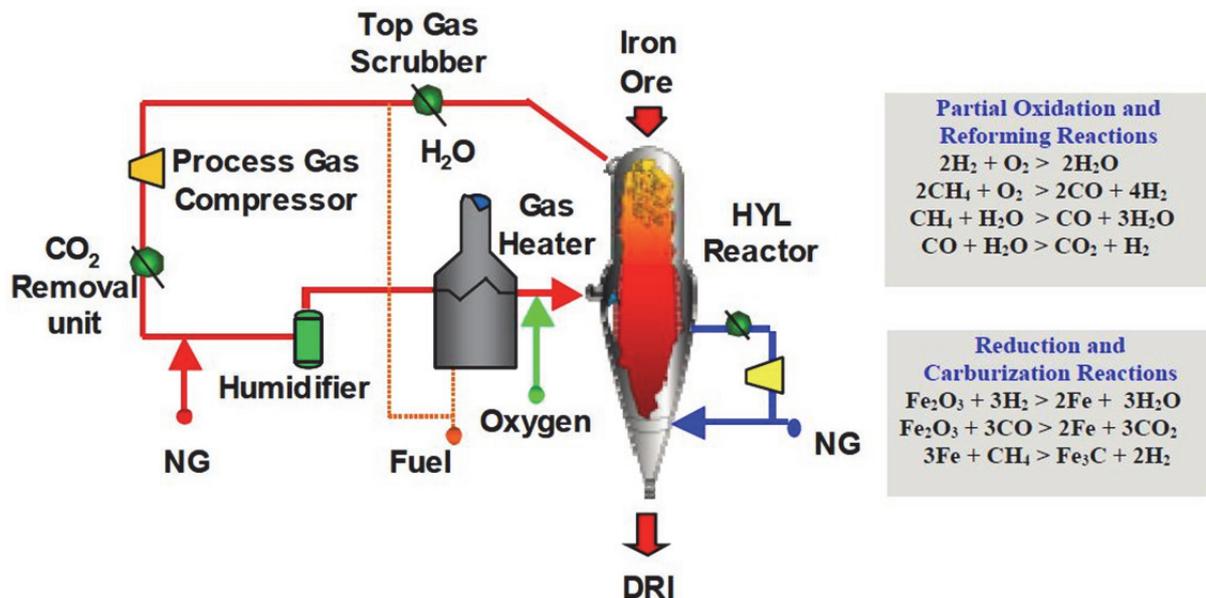


Abbildung 3-10: Schematische Darstellung des HyL[®]-ZR-Verfahrens [23].

Das oben stehende Prozessschema beinhaltet folgende Merkmale, welche in kombinierter Form die Notwendigkeit eines Reduktionsgasreformers beseitigen. [23]

Partielle Verbrennung des Reduktionsgases:

Die Teilverbrennung von Erdgas mit Sauerstoff vor dem Reaktoreintritt erzeugt zusätzliche Energie, die für die „in-situ“-Reformierung und die Aufkohlung des metallischen Eisens benötigt wird. [23]

„In-situ“-Reformierung im unteren Teil der Reduktionszone des Reaktors:

Bei Kontakt mit der festen Innenseite des Reaktors erfolgt aufgrund der katalytischen Wirkung des metallischen Eisens die Methan-Reformierung „in-situ“. [23]

Einstellbare Zusammensetzung des Reduktionsgases:

Der Grad der Metallisierung und des Gehaltes an Kohlenstoff können unabhängig voneinander durch Einstellen der Hauptprozessparameter und der Gaszusammensetzung kontrolliert werden. [23]

Wegen der partiellen Verbrennung wird die Reduktionsgastemperatur am Eintritt des Reaktors sehr hoch – über 1000 [°C]. Aufgrund des endothermen Verhaltens der kombinierten Reaktion innerhalb des Reaktors liegt die resultierende Temperatur in der

Reduktionszone unterhalb der möglichen Bedingung für die Clusterbildung des Materials. [23]

Der Reaktor arbeitet bei erhöhtem Druck (6 [bar], absolut), so dass eine hohe Produktivität von etwa 9 [t/(h m²)] und minimierter Staub-Verlust durch eine Topgas-Wiederverwendung erreicht wird. Dies schlägt sich in niedrigem Eisenerzverbrauch und niedrigen Betriebskosten wider. Eines der spezifischen und bedeutenden Merkmale des HYL[®]-Verfahrens ist die selektive Eliminierung der beiden Nebenprodukte CO₂ und H₂O durch die Gaswäsche und die CO₂-Entfernung. [23]

3.2.2 Wirbelschicht

3.2.2.1 FIOR[®]-Verfahren

Das FIOR[®]-Verfahren war das erste Direktreduktionsverfahren auf Basis von Feinerz, welches im industriellen Maßstab Anwendung fand. Die dazu notwendigen Verfahrensschritte sind Steam-Reforming von Erdgas, die Konvertierung des Primärgases zu Wasserstoff und die Reduktion in nacheinander angeordneten Wirbelbetten. Das FIOR[®]-Verfahren kann als eine weitere Entwicklungsstufe des ESSO-Research-Little-Verfahrens betrachtet werden. [4]

Die Chargierung des Feinerzes erfolgt in ein System von Wirbelschichtreaktoren, wobei das Gas im Gegenstrom unter gesteigertem Druck das Erz reduziert. Die Prozessgasherstellung basiert auf der katalytischen Umwandlung von Erdgas mit Wasserdampf. Das oxidierte ausgetragene Prozessgas dient der Vorwärmung des Erdgases und der Dampferzeugung. Eine Skizze veranschaulicht **Abbildung 3-11**. [4, 25, 26]

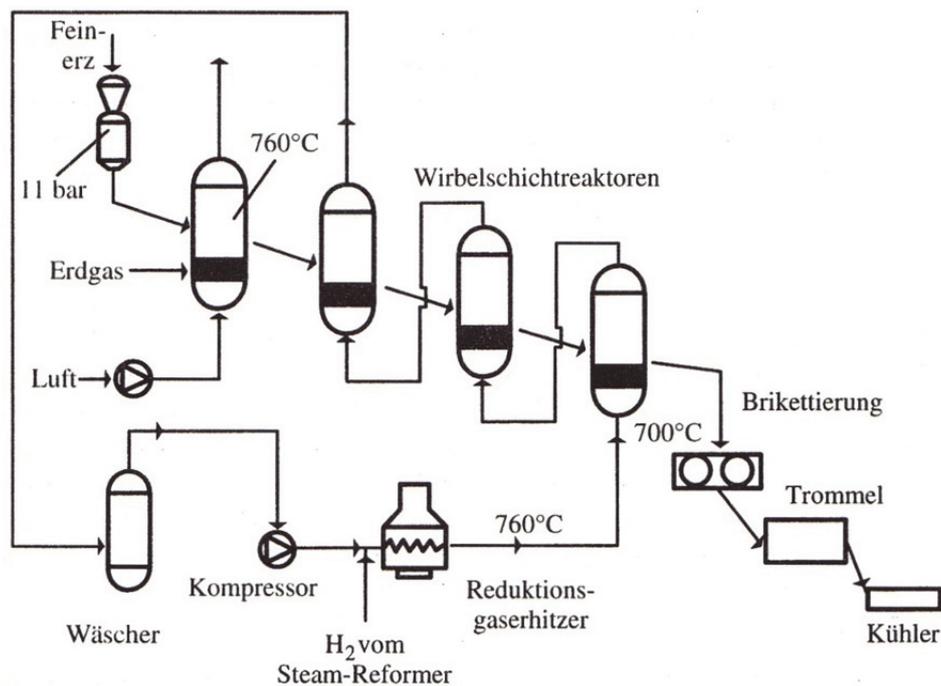


Abbildung 3-11: Schematische einer FIOR®-Anlage [26].

Die Planung der ersten **Fluidized-Iron-Ore-Reduction**-Anlage fand im November 1973 statt. Der Baubeginn startete im Dezember 1975 in Ciudad Guayana, Venezuela, mit Produktionsstart 1977. Die Produktionsleistung maximierte sich von anfänglichen 30000 [t/a] (1977) auf 170000 [t/a] (1979) und 410000 [t/a] im Jahre 1995. Die Produktion durch Wirbelschichtprozesse belief sich im Jahr 2011 auf 0,48 Mio. [t] DRI, das bedeutet 0,65 % der Welteisenschwammerzeugung. [10, 14, 27, 28]

Diese FIOR®-Anlage verwendet Eisenerzfeingut aus den Minen Cerro Bolivar, San Isidro und sporadisch aus El Pao. Bei der Aufbereitung erfolgt eine Siebung ($1,5 < d_m < 4,3$ [mm]) und danach eine Vermengung. Die Erzmischung stellt keine Bedingung für den FIOR®-Prozess dar. Die aufbereitete feuchte Mischung aus Eisenerz wird getrocknet und enthält eine durchschnittliche Feuchte von 0,1 %. Der Reaktorbereich besteht aus vier Wirbelschichtreaktoren, davon dient der erste als Vorerhitzer für das Erz bei 760 [°C] in oxidierender Atmosphäre. In diesem Aggregat zerfällt das Erz infolge der Thermoschocks durch die rasche Erwärmung und das Austreiben des Kristallwassers. Durch die oxidierende Bedingung wird das Erz zu seinem höchsten Oxidationsgrad oxidiert, dies bedeutet das ausschließlich hämatitisches Erz vorliegt. [4, 27]

Die Position der drei Reduktionsreaktoren liegt in einer Reihe auf abfallendem Niveau. Dies garantiert, bedingt durch die Schwerkraft, den Transport des erhitzten Feingutes in die jeweilige nächste Stufe. Die Temperatur der Reduktion beträgt zwischen 760 bis 790 [°C].

Laut Whipp et al. [27] reduziert der erste Reaktor Hämatit zu Magnetit, der mittlere Magnetit zu Wüstit und der dritte Reaktor Wüstit zu metallischen Eisen. Das Eisenoxid zerfällt, bedingt durch die Veränderung der kristallographischen Eigenschaften, bei der Reduktion von Hämatit zum Magnetit. Der Grund für die Verbesserung der Reaktionskinetik liegt im Anstieg der spezifischen Oberfläche. Infolge dessen stellen sich kürzere Verweilzeiten und hohe Metallisierungsgrade im Erz ein. [4]

Als Reduktionsgas dient Wasserstoff, welcher mittels Steam-Reforming von Erdgas (86 % H₂-Gehalt) und darauffolgender Konvertierung entsteht. Zwischen den einzelnen Wirbelschichten erfolgt keine Behandlung des Reduktionsgases. Der dritte Reaktor liefert das Gichtgas, wobei der enthaltene Wasserdampf auskondensiert. Anschließend wird das Topgas auf 12 [bar] verdichtet und gemeinsam mit dem „Make-up“-Wasserstoff auf 760 [°C] erhitzt und neuerlich bei der Reduktion Verwendung findet. [4, 13]

Hinter dem letztem Reduktionsreaktor folgt eine Einrichtung zur Brikettierung des Eisenschwammes. Die Herstellung der Briketts geschieht über Heißkompaktierung des reduzierten Erzes unter Verwendung hoher Drücke. Der Metallisierungsgrad beträgt ca. 90 %. Die Briketts werden anschließend gekühlt. [4, 27]

Die FIOR[®] Anlage in Ciudad Guyana stellte täglich etwa 1000 [t] Eisenschwamm her. Jedoch erforderte dieser Prozess ein Stilllegen des Aggregates etwa alle 2 bis 3 Monate, da die gebildeten Ansätze bedingt durch die Reduktion im dritten und vierten Reaktor zu beseitigen sind. Ungeachtet dieser Komplikationen stellte dieses Verfahren einen wirtschaftlichen Prozess da. Dieser Hintergrund veranlasste die Firmen FIOR[®] und Voest-Alpine[®] zum Bau von jeweils einem Direktreduktionaggregat des Typs FINMET[®] in Venezuela und in Westaustralien (Port Hedland). [4, 29]

3.2.2.2 FINMET[®]-Verfahren

Aus der Zielsetzung, den Energieverbrauch des FIOR[®]-Verfahrens zu minimieren bzw. einer Optimierung des Verfahrensablaufs entstand durch eine Kooperation zwischen Sidetur (Venezuela) und Voest-Alpine Industrieanlagenbau (VAI, Österreich) das neue Verfahrenskonzept des FINMET[®]-Verfahrens. Dies wird in älterer Literatur auch als FIOR[®]-II Verfahren bezeichnet. Es wurden zwei Anlagen dieses Verfahrens in Betrieb gesetzt: eine Anlage für 1 Mio. [t] Eisenschwamm in Ciudad Guyana und eine für 2 Mio. [t/a] in Port Hedland, Australien. [4] [30]

Der FINMET[®]-Prozess basiert auf Erdgas, welches mittels Dampf zum Reduktionsgas reformiert wird, dargestellt in **Abbildung 3-12**. Zuerst trocknet das Feineisenerz in einem Fließbett-Trockner, danach erfolgt die Chargierung über ein Schleusentrichtersystem in den

obersten Reaktor R40 des vierstufigen Fließbettsystems. Die vier Reaktoren sind miteinander verbunden, um einen kontinuierlichen Transfer von Gas und Feststoff zu ermöglichen. Der feste Feinanteil fließt, bedingt durch die Gravitation, abwärts durch die Standrohrleitungen vom obersten zum untersten Reaktor. Gleichzeitig strömt das vorgeheizte H_2 -reiche Reduktionsgas aufwärts in Gegenstromrichtung. Die Erwärmung des getrockneten Feinerzes erfolgt im ersten Reaktor R40 durch das teilweise verbrauchte Reduktionsgas aus den vorhergehenden Reaktoren. Die festen Feinanteile werden schrittweise in den aufeinanderfolgenden Reaktorstufen reduziert zu hoch metallisiertem feinem DRI. Jeder Reaktor besitzt zum Separieren und Rezirkulieren des Staubes, welcher durch das Gas von Fließbett mitgerissen wurde, einen internen Zyklon. Im letzten untersten Reaktor (R10) liegt die Temperatur bei ca. 800 [°C] und es herrscht ein absoluter Druck von bis zu 14 [bar]. Das DRI-Feingut wird pneumatisch über eine Steigleitung zu der Heißkompaktierung befördert, wo die Heißkompaktierung des metallischen Feingutes zu HBI mittels einer Doppelrollen-Brikettierungspressen erfolgt. [31]

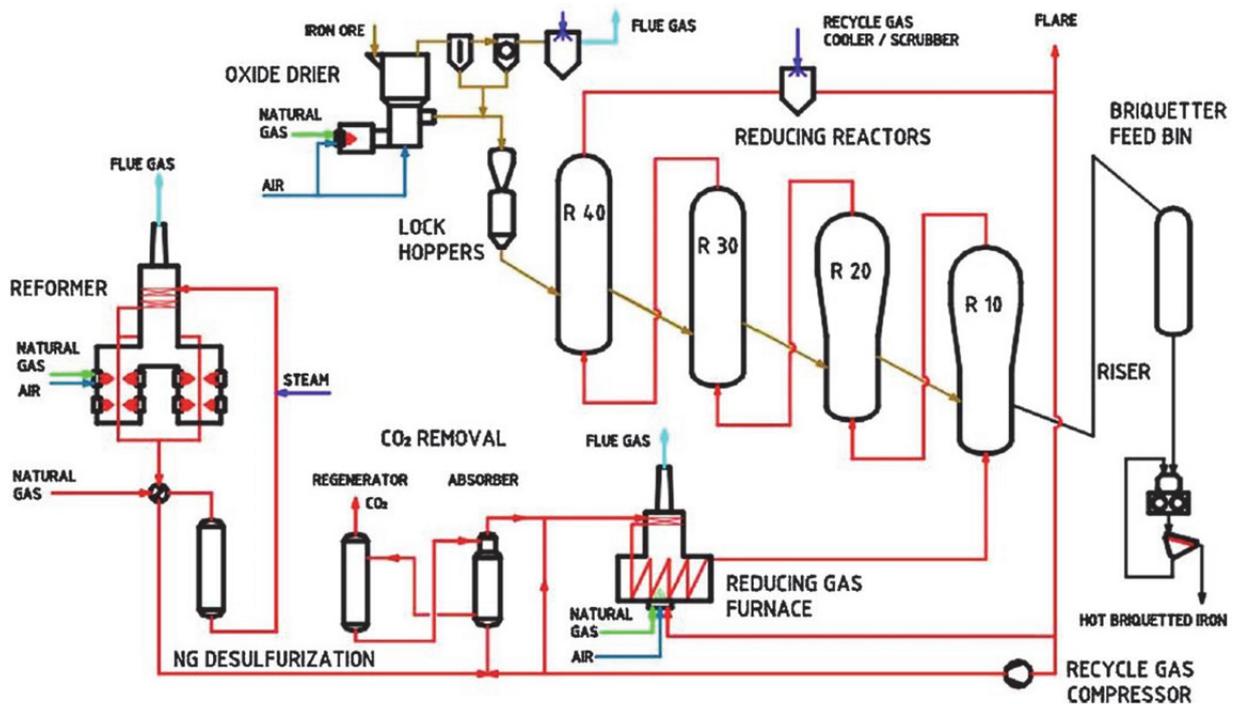


Abbildung 3-12: Schematische einer FINMET®-Anlage [32].

3.2.3 Drehrohröfen

3.2.3.1 Allgemein

Die verfahrenstechnische Verwendung von Drehrohröfen umfasst die Prozesse des Trocknens, Glühens, Sinterns, Abkühlens sowie der Müllverbrennung und als Zementbrennöfen. Nicht nur im Gleichstrom sondern auch im Gegenstrom zum transportierten Material kann die Gaszufuhr erfolgen. Die Bewegung der Feststoffteilchen verläuft sowohl relativ zum Gefäß als auch relativ zueinander. Die Bezeichnung solcher Feststoffbetten lautet „ortsveränderliche durchmischte Betten“. Im Bereich der Direktreduktion produzieren laut Stand des Jahres 2011 weltweit 59 Drehrohre als Aggregate auf Basis der Rotary Kiln Technology Eisenschwamm [10]. [4]

3.2.3.2 SL/RN[®]-Verfahren

Der Ursprung des SL/RN[®]-Verfahrens, siehe **Abbildung 3-13**, liegt in einer separaten Entwicklung von zwei Firmen. Anfänglich konzentrierte sich das SL (Steel Company of Canada, Lurgi)- Verfahren auf die Herstellung von Eisenschwamm mittels Schachtöfen, unter Einsatz Fe-reicher Erze, wobei das Trennen des Eisenträgers von der Gangart bei Fe-armen Erzen vor der Reduktion passieren sollte. Das Hauptaugenmerk beim RN (Republic Steel Company und National Lead Corporation)- Verfahren konzentrierte sich auf der thermischen Behandlung Fe-armer Erze, welche sich nach der Reduktion in metallisches Eisen und Gangart aufteilen. Eine Fusion 1964 führte zum SL/RN[®]-Verfahren. Die im Jahr 2011 weltweit operierenden 18 Aggregate produzierten 1,64 Mio. [t] DRI, das bedeutet 2,2 % an der gesamten Welteisenproduktion und den größten Marktanteil an Feststoff-Direktreduktionsverfahren [10]. [4]

Die Chargierung des SL/RN[®]-Verfahren basiert auf hocheisenhaltigen Stückerzen, Pellets oder auch Feinerzen. Diese werden in Drehrohröfen mit einer Neigung von 2,5 % und bis zu 80 [m] Länge, mit Durchmessern bis 4,8 [m] mittels Kohle zu Eisenschwamm reduziert. [4, 33]

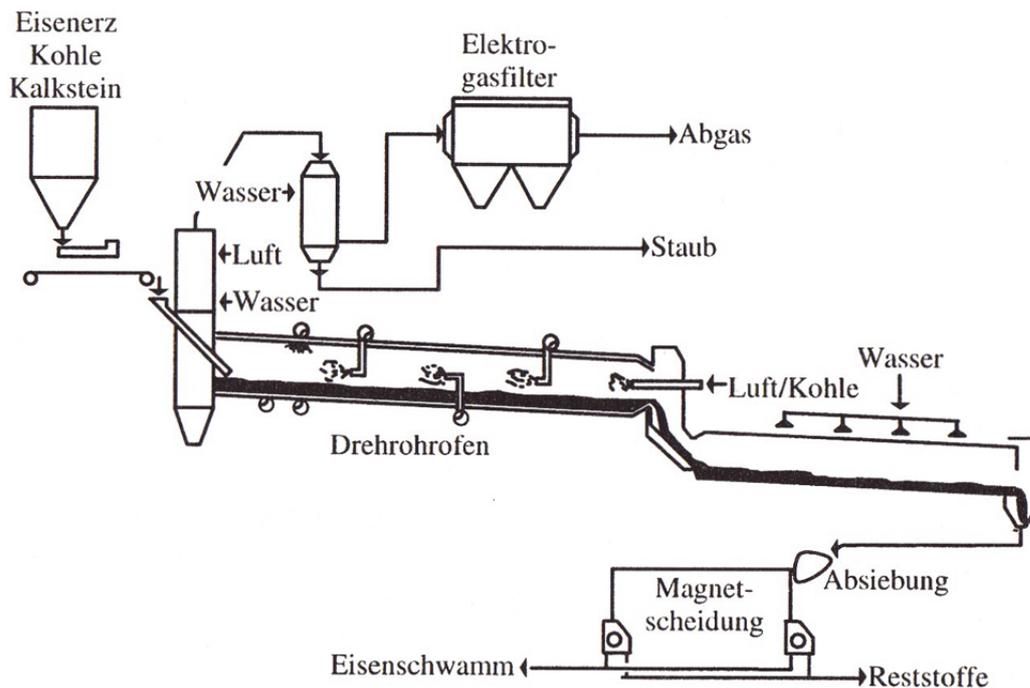


Abbildung 3-13: Schema des SL/RN[®]-Prozesses im Werk Vanderbijlpark [4].

Als Hauptaggregat dient ein Drehrohröfen mit über die gesamte Länge angeordneten Mantelbrennern, wodurch das exakte Regulieren der Reaktionstemperaturen ermöglicht wird. Wobei feste Brennstoffe wie beispielsweise Koksgrus, Anthrazit, Schwelkoks, gasreiche Kohlen und Braunkohlen als Reduktionsmittel Einsatz finden. Die Körnung der Kohle variiert mit dem eingesetzten Erz und dem Zerfallsverhalten der Kohlen bei der Reduktion und liegt vorzugsweise unter 20 [mm]. Die optimale Korngröße entsteht bei zwei- bis dreimal kleineren Kohlen im Vergleich zu der Größe des Erzes. Im Idealfall ist die Höhe der Reduktionstemperatur, üblicherweise 900-1000 [°C], weitestgehend 100 [°C] unter der Ascheerweichungstemperatur der Kohle. Der Einsatz gasarmer Kohle erfordert eine Beheizung des Drehrohres mit Öl oder Gas, während dies die Verwendung gasreicher Kohle nicht erfordert. [4, 35, 36]

Die Kohle dient als Reduktionsmittel und Brennstoff, wobei die Chargierung entweder im Gleichstrom oder im Gegenstrom mit dem Erz geschieht. Gemeinsam mit dem Erz sind Kalkstein- und Dolomitmehl als Mittel zur Entschwefelung in Verwendung. Über Luftinjektoren lässt sich üblicherweise die Zufuhr der Verbrennungsluft regeln. Dabei fließt die Luft in die Rotationsachse des Drehrohröfens, um die Einstellung des Temperaturprofils im Ofen zu steuern. Das durch die Reduktion der Eisenerze mit festem Kohlenstoff gebildete Kohlenmonoxid oxidiert über dem Bett zu Kohlendioxid. Um eine Reoxidation des Eisenschwamms zu verhindern, läuft das Verfahren mit einem Überangebot an Kohle. Das Endmaterial des Drehrohraggregates durchläuft nach der Kühlung durch eine

wasserberieselte Kühltrommel, eine Siebklassierung und eine Magnetabscheidung. Dabei teilen sich die Erzeugnisse in Eisenschwamm, Char und Koksasche mit beladenem Entschwefelungsmittel. Die zuletzt genannten Fraktionen werden deponiert [4]

Die größte bestehende und im Jahre 1984 errichtete SL/RN[®]-Anlage bei ISCOR in Vanderbijlpark (RSA) erbaute die Firma Lurgi. Der Prozess besteht aus vier Drehrohröfen mit einer Länge von je 80 [m], einem Durchmesser von 4,8 [m] (Innendurchmesser 4,0 [m]) und einem Neigungswinkel von 2,5°, welche mit rund 0,5 [U/min] rotieren und im Jahr 2011 720000 [t] DRI produzierten. [4, 10]

Als Beschickung der Drehrohröfen dienen Stückerz, Dolomit und subbituminöse Kohle. Die acht zu Verfügung stehenden Luftinjektoren regeln die Prozesstemperatur. Bei neuem Anfahren des Prozess - beispielsweise infolge einer Störung - findet mit Hilfe eines zentralen Brenners mit Kokereigas eine Vorwärmung der Öfen statt. Nach dem Erreichen der geforderten Betriebstemperatur dient die in den Prozess einströmende Luft zur Verbrennung des Kohlenmonoxids. In Rohren mit einer Länge von 50 [m] und Durchmessern von 3,6 [m] geschieht die „in-line“ Kühlung des Eisenschwammes auf 100 [°C]. Die erzeugte Char-Kohle wird in der Sinteranlage des integrierten Hüttenwerks verwendet. Infolge der Reinigung und Nachverbrennung produzieren anschließende Abhitzeessel bis zu 50 [t] Dampf/Stunde für die Stromerzeugung. [4, 37]

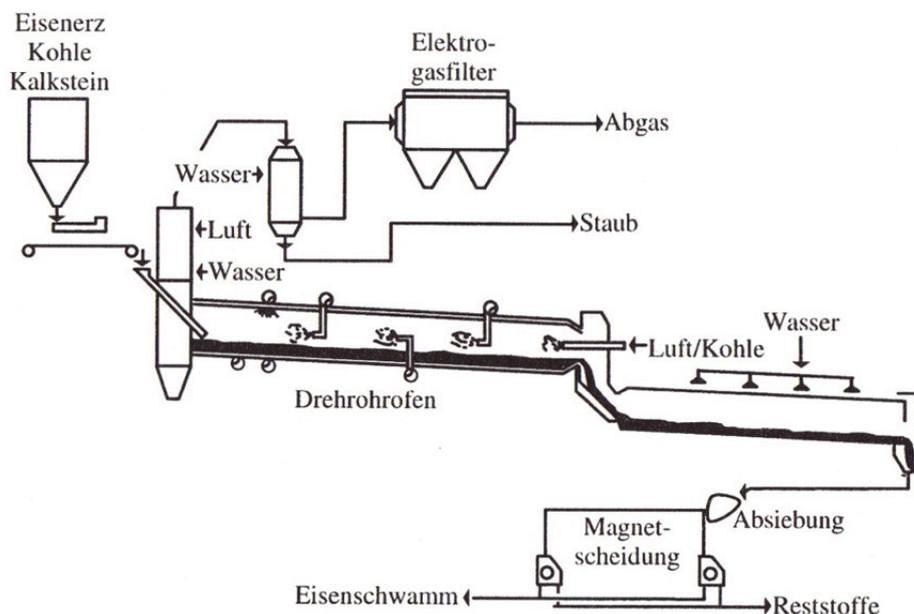
Durch Einbeziehen des Gesichtspunktes der Wärmegutschrift entsteht ein Nettoenergieverbrauch 9,04 [GJ/t] DRI [33]. Die betriebliche Verfügbarkeit dieser Anlage erreicht außerordentliche 99 %, wobei die einzelnen Ofenkampagnen bis zu 450 Tage betragen [38].

Die nachstehende **Tabelle 3-III** gibt Ausschluss über die chemische Zusammensetzung des durch den SL/RN[®]-Prozesses produzierten Eisenschwammes.

Tabelle 3-III: Chemische Zusammensetzung des Eisenschwamms > 3 [mm] [36].

Symbol	Einheit	Zahlenwert
Fe_{ges}	%	91-93
Fe_{met}	%	84-85
C	%	0,08-0,12
S	%	0,011-0,013
Metallisierung	%	91-93

Das chargierte Eisenerz der SL/RN[®]-Drehrohren in Vanderbijlpark weist durch Sieben ein Kornband von 5 bis 15 [mm] auf. Der anfallende Feinanteil gelangt zur weiteren Verarbeitung in die Sinteranlage von ISCOR. Im Unterschied dazu blasen zwei Lanzen bei der Anlage in Prakash, Indien, einen Feinanteil von 1 bis 8 [mm] in Richtung des Gasstromes in die Reduktionszone des Drehrohraggregates ein, siehe **Abbildung 3-14**. [39]

**Abbildung 3-14:** Verfahrensschema des SL/RN[®]-Prozesses in Prakash [39].

Titanoxidhaltige Erze finden, aufgrund der Entstehung zähflüssiger Schlacke, nicht in erwähnenswerten Mengen im Hochofen ihren Einsatz. Im Unterschied dazu weist das Drehrohrverfahren in Kombination mit Elektrolichtbogenöfen oder Elektroniederschachtöfen keine Einschränkungen bezüglich des Titangehaltes der Erze auf. Beispielsweise werden in Neuseeland Eisensande mit bis zu 8 % TiO_2 chargiert. Die Verwendung von

Einschmelzaggregaten ermöglicht die Verarbeitung des produzierten Eisenschwamms mit 10 % TiO₂ zu Stahl. [4, 40]

3.3 Brikettierung von Eisenschwamm

Wegen der hohen spezifischen Oberfläche tendiert direkt reduziertes Eisen, auch Eisenschwamm genannt, zur Rückoxidation. Dabei entsteht ein Freisetzen der bei der Reduktion hineingesteckten Energie. Die beim Reduktionsprozess vorliegenden Parameter wie Gaszusammensetzung und Temperatur beeinflussen in einem hohen Maße die Neigung der Rückoxidation. Durch die Herstellung eines Eisenschwamms mit relativ dichter Ausscheidungsstruktur, wie im Falle des SL/RN[®]-Verfahrens, verringert sich die spezifische Oberfläche. Feinkörniger poröser Eisenschwamm aus dem Wirbelschichtprozess weist eine hohe Tendenz zur Reoxidation an der Atmosphäre bei Umgebungstemperatur auf. Als günstig erweisen sich die relativ niedrigen Prozesstemperaturen für eine porige Ausscheidungsstruktur. [4, 41, 42, 43]

Der Transport von Eisenschwamm über längere Distanzen erfordert eine Passivierung. Wenn beim Transport mit Schiffen beispielsweise Salzwasser in die Laderäume eintritt und dadurch in Kontakt mit Eisenschwamm kommt, besteht die Möglichkeit einer exothermen Reaktion. Dies bringt eine Erhitzung des Haufwerks mit sich, was eine Selbstentzündung nach sich ziehen kann. Die Vergangenheit weist einige Ereignisse mit brennendem Eisenschwamm unter anderem in Schiffen auf. Durch eine Brikettierung entsteht eine Möglichkeit der Passivierung. Dieser Prozess minimiert die spezifische Oberfläche und infolgedessen die Tendenz der Reoxidation. Die Brikettierung bezeichnet die Kompression losen Materials unter Verwendung einer äußeren Kraft um als Endprodukt feste, komprimierte Formlinge einer definierten Größe herzustellen. [4]

Der Prozess der Brikettierung erweist sich als geläufig und findet in zahlreichen Anwendungen wie beispielsweise der Kohlebrikettierung statt. Die Charakterisierung der benützten Verfahren kennzeichnen Parameter wie Brikettierungsdruck und -temperatur, der Bindemittelzusatz, die Zuschlagstoffe und Nachbehandlung. [4]

Verschiedene Mechanismen beteiligen sich an der Bindung der einzelnen Körner [4]:

- Molekulare Anziehungskräfte wie beispielsweise van der Waals Kräfte,
- oberflächiges Verschweißen oder Versintern einzelner Körner, bedingt durch Temperatur und Druck herbeiführte Plastizität,
- Rekristallisation,
- wechselseitige Durchdringung absorbierter Klebe- und Bindemittelschichten oder
- eine formschlüssige Bindung

können als Vorgang auftreten.

Die Unterschiede liegen in der verwendeten Temperatur und ergeben somit Heiß- und Kaltbrikettierung. Die Kaltbrikettierung passiert bei Raumtemperatur oder geringfügig erhöhter Temperatur. Die Verdichtung bei Temperaturen bis zu 1100 [°C] bezeichnet das Heißbrikettieren. [4]

Die Beifügung von Bindemitteln bei mangelnder Bindefähigkeit begünstigt die Herstellung stabiler Körper. Hier unterscheiden sich zwei Arten, entweder bewirkt der Zusatz eigens die Bindung oder fördert über eine chemische Reaktion eine latente Bindefähigkeit. Die notwendigen Drücke bei Zugabe von Bindemitteln fallen in der Regel niedriger als ohne Bindemittelzusatz aus. [4]

Hierbei findet eine hohe Zahl von Stoffen ihre Einsatz [4]:

- organische (z.B.: Bitumen, Melasse) beziehungsweise,
- anorganische Materialien (z.B.: Kalk, Asche, Wasserglas).

Anschließend an die eigentliche Brikettierung besteht die Möglichkeit einer Nachbehandlung. Dieses geschieht zur Optimierung der Bindung. Beispiele hierfür sind z.B. Brennen oder Auslagern unter definierter Atmosphäre. [4]

Als weltweit marktführend zur Brikettierung von Eisenschwamm setzte sich das Walzenpressen durch. Mittels Einziehen oder Einstopfen gelangt das lose Material zwischen die Walzen. Die Verdichtung erfolgt unter Formzwang durch in die Walzenoberfläche eingelassenen Mulden. [4]

Das generelle Verfahrensprinzip beim Walzenpressen verdeutlicht **Abbildung 3-15**.

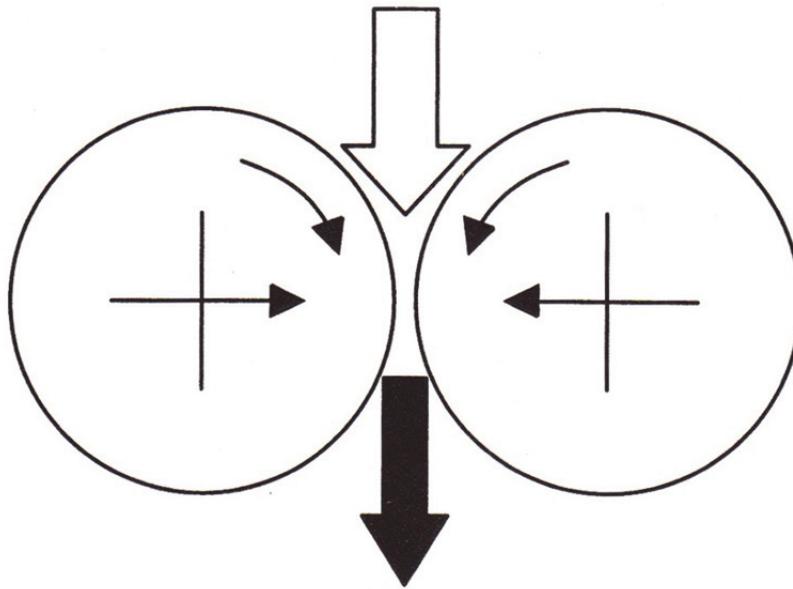


Abbildung 3-15: Schematische Darstellung des Verfahrensprinzips von Walzenpressen [40].

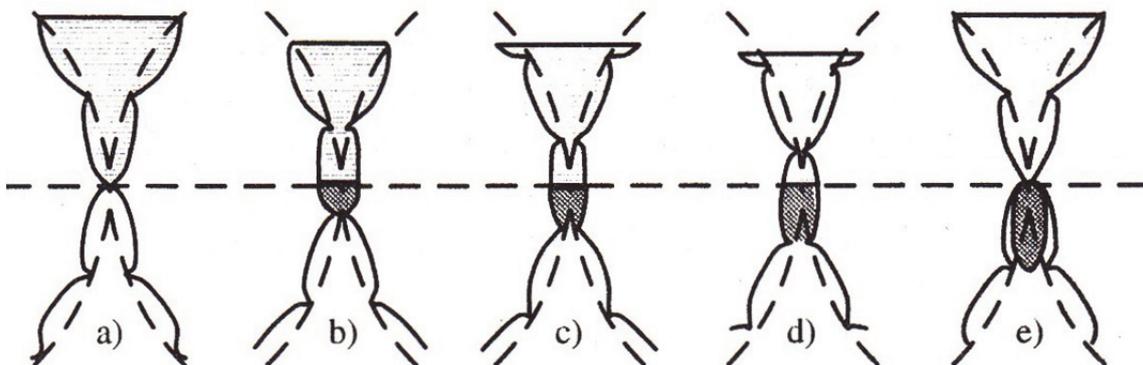


Abbildung 3-16: Teilschritte des Brikettiervorganges [40].

Die einzelnen Teilschritte des Brikettiervorganges stellt **Abbildung 3-16** dar.

Die Teilschritte nach Germershauer et al. [40] lauten:

- a) Das Schließen der unteren Formkante teilt das neue vom vorhergehenden Brikett. Durch diesen Vorgang fließt das Material von oben in den entstandenen Hohlraum. Dieser Prozess geschieht entweder durch reine Schwerkraftzuführung oder durch Stopfen.
- b) und c) Das lose Material verdichtet sich nach unten hin.
- d) Vor Beendigung der Verdichtung macht die untere Formkante auf. Im oberen Teil findet eine Verdichtung des enthaltenen Materials statt, nachdem sich die Formkante geschlossen hat.
- e) Der letzte Schritt besteht im Auswurf des Briketts.

Das Ausströmen der verdrängten Luft erweist sich mitunter als ein limitierender Faktor für die Geschwindigkeit. Ein Optimum gelingt durch Einstellung einer Kornverteilung nach der Fullerkurve, welche **Abbildung 3-17** zeigt. Durch die Minimierung des Lückenvolumens entsteht eine verringerte Menge an auszutreibender Luft. Jedoch beinhaltet der Eisenschwamm, infolge der inneren Porosität, auch bei einer Kornverteilung nach der Fullerkurve Gase, welche auszutreiben sind. Der ungünstigste Fall führt zu einer Fluidisierung des einzuziehenden Materials oberhalb des Walzspaltes. Deswegen folgt keine oder eine unzureichende Füllung. [4]

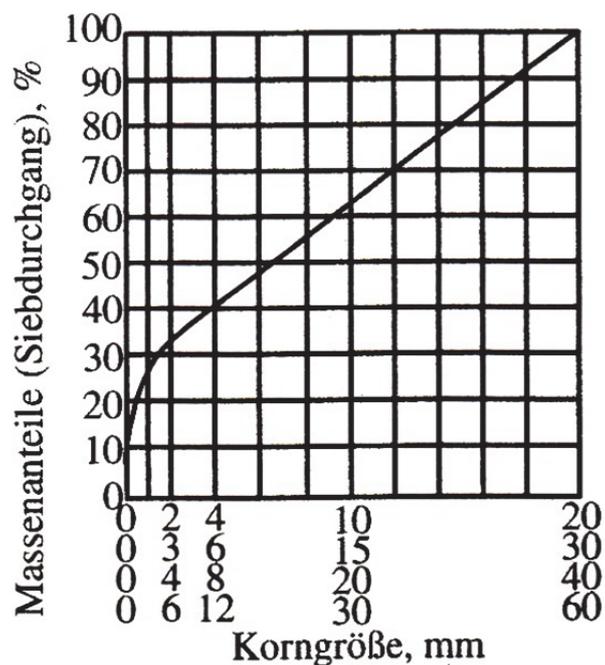


Abbildung 3-17: Fullerkurve [4].

Die fertigen Briketts weisen gewöhnlich durch die Presse ein strangförmiges Profil auf. Diese gelangen zu einem Brecher und anschließend zur Kühlung. Der durch das Brechen produzierte Feinanteil kommt erneut in die Brikettierung. Die Kühlung mit Wasser auf eine Temperatur von etwa 80 [°C] geschieht nach dem Heißbrikettieren. Bedingt durch diese Temperatur kann das nachfolgende Abtrocknen der Briketts nach Austrag aus dem Wasserbad erfolgen. Die schematische Darstellung einer Brikettierlinie für heißen Eisenschwamm illustriert **Abbildung 3-18**. [4]

Eine Voraussetzung für die Brikettierung von Eisenschwamm liegt in der Einstellung der Dichte, welche größer als 5 [g/cm³] sein sollte. Das lose Material vor der Verdichtung weist Schwankungen in der Schüttdichte auf. Bei Eisenschwamm aus Stückerz und Pellets liegt dieser Wert zwischen 1,4 [g/cm³] und 2,3 [g/cm³]. Demzufolge variieren der

Verdichtungsvorgang im Kompressionsraum und die notwendige Antriebsleistung der Walzen. [4]

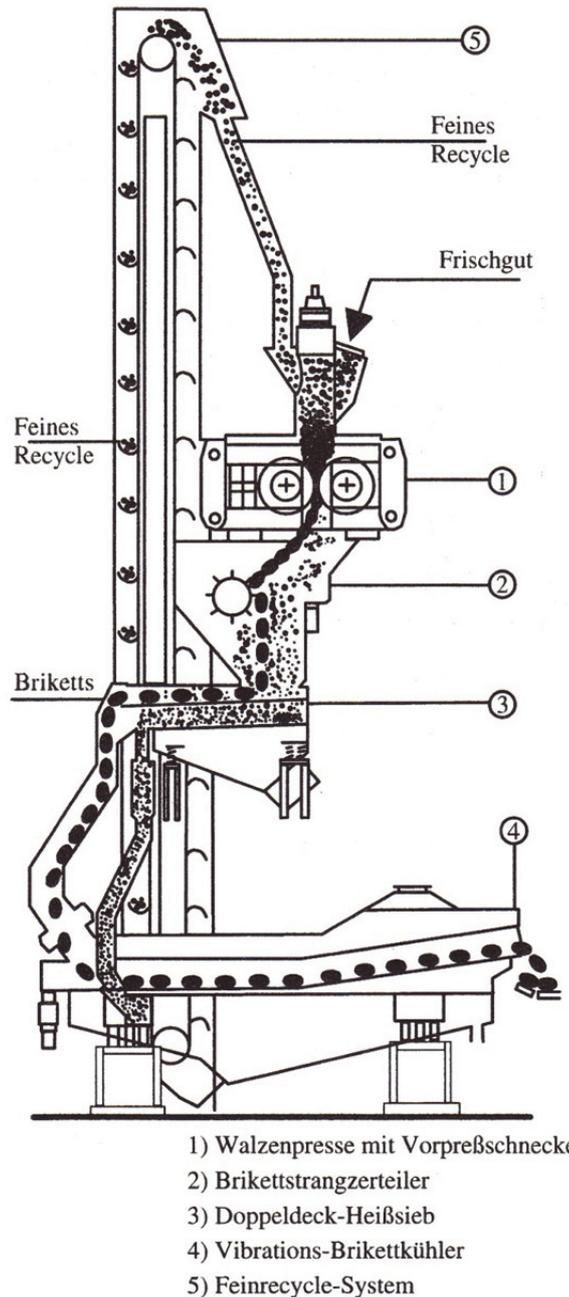


Abbildung 3-18: Schema einer Brikettierlinie für heißen Eisenschwamm aus Stückerz und Pellets [42].

Eine nicht außer Acht zu lassende Einflussnahme auf das Verhalten bei der Verdichtung nimmt die Temperatur des eingesetzten Materials ein. Die Heißbrikettierung beansprucht für selbige Brikettdichte deutlich verringerte Drücke bei höheren Temperaturen. Diesen Zusammenhang verdeutlicht **Abbildung 3-19**. Aufgrund dessen erfolgt gewöhnlich nur beim

Heißbrikkettieren die Kompaktierung des kompletten Austrags. Lediglich die Feianteile kommen bei kaltaustragenden Direktreduktionsverfahren einer Brikkettierung zu. Ebenfalls beeinflussend erweist sich die Erzsorte und Körnungsband. [4]

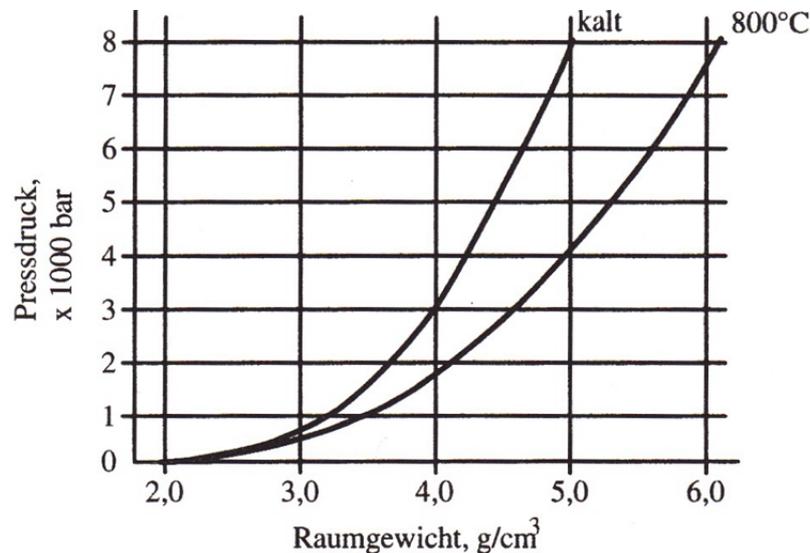


Abbildung 3-19: Verdichtungskurven von Eisenschwamm verschiedener Erzsorten bei 700 [°C] [42].

Verursacht durch den Prozess variiert die Menge an Kohlenstoff im Eisenschwamm, welcher auch in unterschiedlichen Formen vorliegt:

- Karbidisch als Fe_3C ,
- an der Kornoberfläche als Ruß oder
- an Korngrenzen als Graphit beziehungsweise
- als Charpartikel. [4]

Durch Ruß und Char entsteht eine mechanische Trennung der zu agglomerierenden Partikel. Eine Versprödung des Materials verursacht der gelöste, speziell der karbidische Kohlenstoff, jedoch sind höhere Gehalte akzeptabel. [4]

3.4 Reduktion von Eisenoxiden

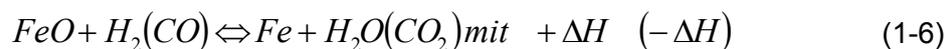
Die Erdkruste weist nahezu 5 % Eisen auf, jedoch liegt dieses in der Natur spärlich als metallisches Eisen vor. Zur Gewinnung des Eisens dienen Eisenerze, welche aus verschiedenen eisenhaltigen Mineralien und der Gangart bestehen. Die Produktion von reinem Eisen erfordert die Reduzierung der oxidischen Eisenerze. Von Reduktion wird gesprochen, wenn eine Aufnahme von Elektronen beziehungsweise eine Verringerung der

Oxidationsstufe passiert. Ebenfalls eine Senkung des Sauerstoffgehaltes eines Oxides auf die nächst niedrigere Oxidationsstufe oder zum Element aufgrund eines sauerstoffaffineren Reduktionsmittels nach der Gleichung (1-3) charakterisiert eine Reduktion. [4]



Hierbei bezeichnet Me_xO_y das Metalloxid und R die sauerstoffaffinere Verbindung. Das Sauerstoffpotential ermöglicht die Vorhersage der Richtung einer Reaktion. Das bedeutet die Reduktion eines Metalloxides tritt nur beim Vorliegen eines größeren Sauerstoffpotentials des Metalloxides im Vergleich zum Reduktionsmittels ein. Demzufolge steigt die zum Ablauf der Reaktion treibende Kraft proportional zur Differenz der Potentiale. [4]

Das in der Natur überwiegend oxidisch beziehungsweise hydroxidisch vorliegende Eisenerz bildet die Grundlage der Eisen- und Strahlerzeugung. Diese Art von Erzen erlaubt eine sofortige Zuführung zur Reduktion, wogegen sulfidische und karbonatische Erze zuerst eine Röstung, was einer Aufoxidation entspricht, benötigen. Die Minimierung des Sauerstoffes geschieht von Hämatit Fe_2O_3 mit einem theoretischen Eisengehalt von $Fe_{th}=69,9\%$ über Magnetit Fe_3O_4 mit $Fe_{th}=72,4\%$ und Wüstit FeO mit $Fe_{th}=77,7\%$ zu Eisen. Als übliche Mittel zur Reduktion stehen die Gase Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kombinationen beider zur Verfügung. Die nachstehenden Gleichungen (1-4) bis (1-6) zeigen die Mechanismen, nach welchen die Reduktion von Eisenoxiden durch H_2/H_2O - und CO/CO_2 -Gemische abläuft. [4]



Unterhalb einer Temperatur von zirka $570\text{ [}^\circ\text{C]}$ weist die Phase Wüstit keine Stabilität mehr auf. Dies ermöglicht die direkte Reduktion des Magnetits zu metallischen Eisen, welche Gleichung (1-7) verdeutlicht. [4]



Aus Sichtweise der Thermodynamik weisen die Vorgänge der Gasreduktion keine Abhängigkeit vom Gasdruck auf, da keine Veränderung des Gasvolumens auftritt. Die graphische Darstellung der in den Gleichungen (1-8) bis (1-10) genannten Gleichgewichte und deren Abhängigkeit von der Temperatur illustriert das Baur-Glaessner-Diagramm in **Abbildung 3-20**. [4]

Die Gleichgewichtslinie der Gleichung (1-4) drückt die rechte Temperaturachse aus, bedingt durch die Reduktion des Hämatits schon bei geringsten Anteilen an Reduktionsmitteln im Gasgemisch. Wirtschaftlich begünstigt eine steigende Temperatur die endotherm ablaufende Reduktion mit $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ - Gasgemischen. Der zur Reduktion zu metallischem Eisen benötigte Gehalt an Wasserstoff im Gasgemisch sinkt mit zunehmender Temperatur. Lediglich die in der Abbildung nicht wiederzugebende Reduktion des Hämatits verläuft exotherm. [4]

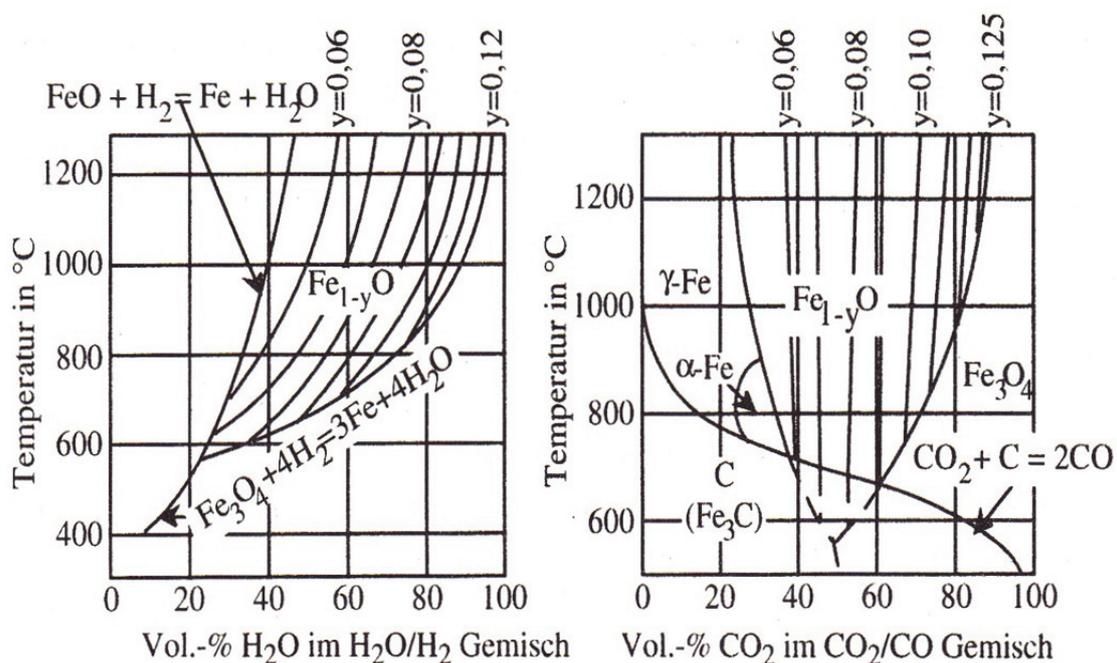


Abbildung 3-20: Gleichgewichte zwischen Eisen, Wüstit, Magnetit und Wasserstoff-Wasserdampf-Gemischen bzw. Kohlenmonoxid-Kohlendioxid-Gemischen [44].

Zur Ermittlung des rein thermodynamischen gesehen wirksameren Reduktionsmittels, (Kohlenmonoxid oder Wasserstoff) gegenüber den Eisenoxiden bei gegebener Temperatur, dient der Vergleich der in **Abbildung 3-21** dargestellten Reduktionsgleichgewichte der Eisenoxide mit CO/CO_2 - und $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gasgemischen. [4]

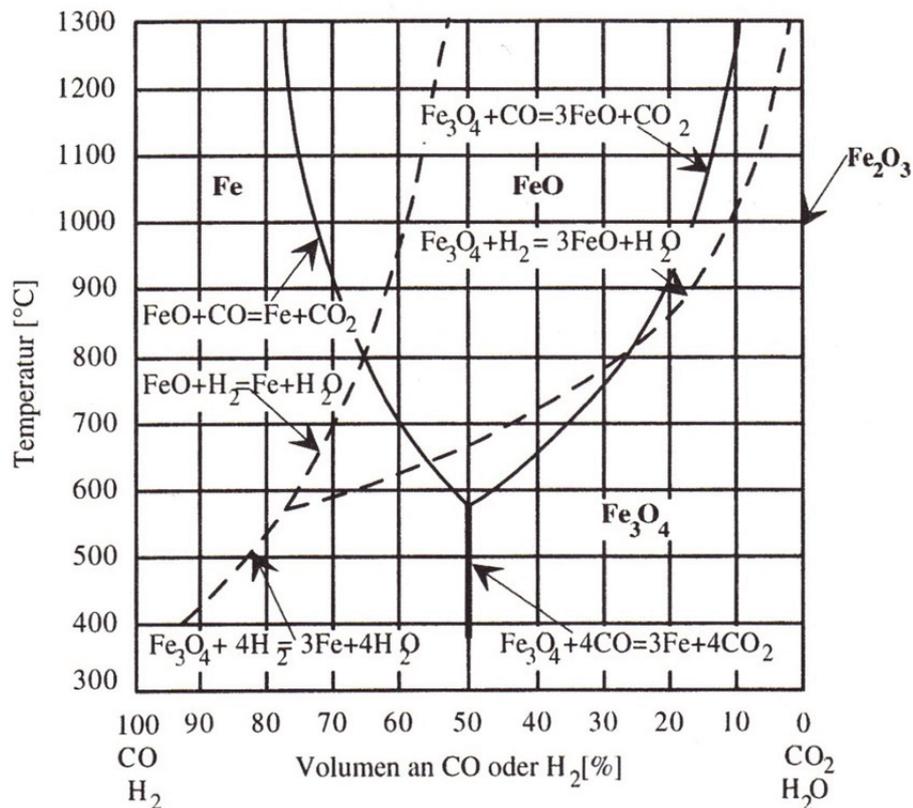


Abbildung 3-21: Reduktion von Eisenoxiden durch CO/CO₂- und H₂/H₂O-Gemische [4].

Der Schnittpunkt der Gleichgewichtslinien der Reaktion Fe-FeO und FeO-Fe₃O₄ beider Systeme liegt zirka bei 810 [°C]. Diese Linien im Diagramm verdeutlichen das geringere Potential der Reduktion des Wasserstoffes unterhalb von 810 [°C] bei gleichen H₂/H₂O-beziehungswise CO/CO₂-Verhältnissen. Wobei über der Temperatur von 810 [°C] eine deutlich höhere Reduktionsfähigkeit vorliegt bei der Reduktion mit Kohlenmonoxid. Dies bedeutet bei Temperaturen über 810 [°C] die Notwendigkeit von höheren Gehalten an Kohlenmonoxid im CO/CO₂-Gasgemisch als Gehalte an Wasserstoff im H₂/H₂O-Gasgemisch zur Reduktion zu metallischen Eisen. Aus thermodynamischer Sicht stellt der Wasserstoff bei hohen Temperaturen beziehungsweise das Kohlenmonoxid bei tieferen Temperaturen das bessere Reduktionsmittel dar. [4]

Die Gleichung (1-8) koppelt die Aktivität der Reduktionsgase H₂ und CO über die Wassergasreaktion miteinander. [4]



Erst ab Temperaturen über 1000 [°C] erlangt diese Reaktion erwähnenswerte Geschwindigkeit. Das Vorliegen von Eisenoxiden und noch deutlicher das von metallischem Eisen beschleunigt den Ablauf dieser Reaktion. [4, 45]

Die nachstehende **Abbildung 3-22** demonstriert die Reduktion eines porigen Eisenerzes und die ablaufenden Teilreduktionen. Es besteht die Möglichkeit der Unterscheidung in Transportvorgänge und in die eigentliche Phasengrenzreaktionen. Jeglicher Teilschritt vermag die Geschwindigkeit der Gesamtreduktion zu limitieren. [4, 44]

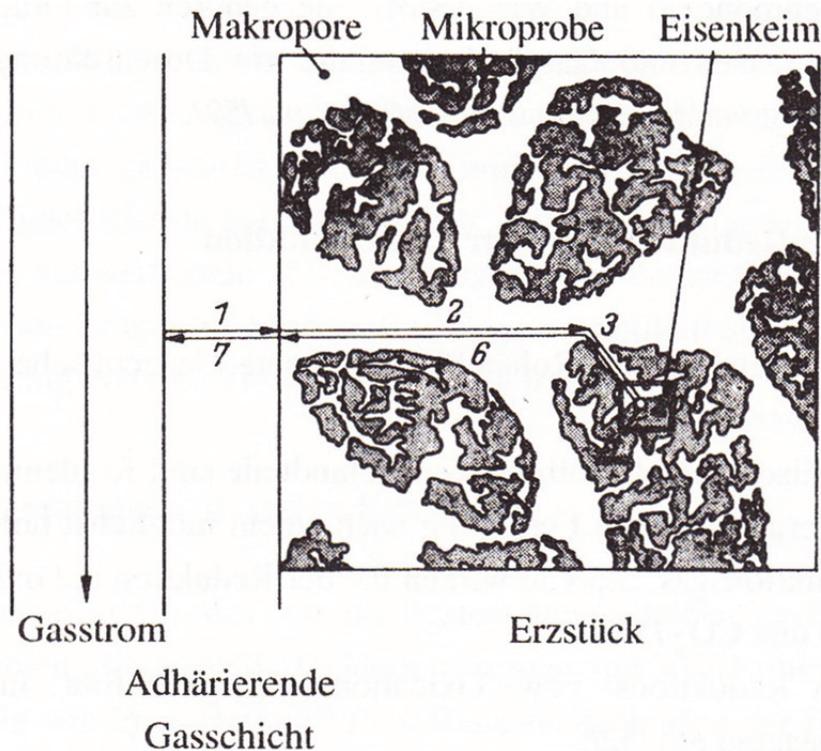


Abbildung 3-22: Schema des Reduktionsmechanismus von porigen Eisenerzen [45].

Die nachstehenden Punkte beschreiben nach Bogdandy et al. [46] den Ablauf:

1. Diffusion des CO (H_2) durch die Strömungsgrenzschicht
2. Diffusion des CO (H_2) durch die Makroporen im Erz
3. Diffusion des CO (H_2) durch die Mikroporen zum Reaktionsort
4. Phasengrenzreaktion
 - a. Absorption der reduzierenden Komponenten auf der Oxidoberfläche
 - b. Chemische Reaktion mit dem Sauerstoff des Oxidgitters
 - c. Desorption der oxidierten gasförmigen Komponenten
5. Diffusion des CO_2 (H_2O) durch die Mikroporen
6. Diffusion des CO_2 (H_2O) durch die Makroporen im Erz
7. Diffusion des CO_2 (H_2O) durch die Strömungsgrenzschicht
8. Festkörperdiffusionsvorgänge

3.4.1 Richardson-Ellingham-Diagramm

3.4.1.1 Gleichgewichtskonstante der Heterogenreaktionen

Reaktionen wie die der Gleichung (1-9), bei welchen ein kondensierendes reines Metall mit einer Gasphase zu einer reinen kondensierten Metall/Gas-Verbindung reagiert, behandelt das Richardson-Ellingham-Diagramm. [47, 48]



$M_{(s)}$	festes reines Metall
$MO_{(s)}$	festes reines Metalloxid
$O_{2(g)}$	gasförmiger reiner Sauerstoff

Unter der Annahme, dass die Metall- und Metalloxidphase ineinander nicht löslich sind und auch keine Löslichkeit des Sauerstoffs in den kondensierten Phase besteht, nehmen nach den allgemeinen Gleichgewichtskriterien die koexistierenden Dampfphasen Gleichgewichtsdrücke an. Dies erlaubt ein Gleichsetzen der chemischen Potentiale, wie in Gleichung (1-10) und (1-11) dargestellt. [47, 48]

$$G_{M(g)} \Leftrightarrow G_{M(s)} \quad (1-10)$$

$$G_{MO(g)} \Leftrightarrow G_{MO(s)} \quad (1-11)$$

Auch in der homogenen Dampfphase entsteht dadurch ein Reaktionsgleichgewicht nach Gleichung (1-12). [47, 48]



Durch das Anwenden der van't Hoff'schen Reaktionsisotherme ergibt sich die nachstehende Formel (1-13). [47, 48]

$$G_{MO(g)}^0 - \frac{1}{2} G_{O_2(g)}^0 - G_{M(g)}^0 = -RT \ln \frac{P_{MO(g)}}{P_{M(g)} \cdot P_{O_2(g)}^{1/2}} = \Delta G^0 \quad (1-13)$$

Hierbei steht das Symbol ΔG^0 für die Differenz der freien Enthalpie zwischen 1 Mol gasförmigen MO bei einem Druck von 1 [bar] und der Summe von $\frac{1}{2}$ Mol O_2 und 1 Mol M bei gleichen Standarddruck und der Temperatur T. Die Zeichen p_{MO} , p_M und p_{O_2} in der

Gleichgewichtskonstante stehen für die Gleichgewichtsdrücke der bei der Temperatur T koexistierenden Phase. [47, 48]

Durch das Einführen der Standardzustände entstehen die Gleichungen (1-14) und (1-15) in folgender Form. [47, 48]

$$G_{M(g)}^0 + RT \ln p_{M(g)} = G_{M(s)}^0 + \int_{p=1}^{p=p_{M(g)}} V_{M(s)} dp \quad (1-14)$$

$$G_{MO(g)}^0 + RT \ln p_{MO(g)} = G_{MO(s)}^0 + \int_{p=1}^{p=p_{MO(g)}} V_{MO(s)} dp \quad (1-15)$$

Wobei $G_{M(s)}^0$, welches auf der rechten Seite der Gleichung steht, die molare freie Enthalpie von festem M unter 1 [bar] Druck und der Temperatur T symbolisiert. Wenn $V_{M(s)}$ das molare Volumen des festen Metalls beim Druck p und der Temperatur T darstellt, ergibt das Integral der Volumenarbeit $\int_1^p V_{M(s)} dp$ die Änderung der freien Enthalpie, bei einer Druckänderung von p=1 bis p=p des feste Metalls und bei der Temperatur T. [46, 47]

Durch die Vernachlässigung des Integralwerts bei kondensierten Phasen entstehen die Gleichung (1-16) und (1-17). [47, 48]

$$G_{M(g)}^0 + RT \ln p_{M(g)} = G_{M(s)}^0 \quad (1-16)$$

$$G_{MO(g)}^0 + RT \ln p_{MO(g)} = G_{MO(s)}^0 \quad (1-17)$$

Die Kombination dieser Ableitung mit Gleichung (1-13) ergibt die nachstehende Formel (1-18) oder (1-19). [47, 48]

$$\begin{aligned} G_{MO(s)}^0 - RT \ln p_{MO(g)} - \frac{1}{2} G_{O_2(g)}^0 - G_{M(s)}^0 + RT \ln p_{M(g)} \\ = -RT \ln p_{MO(g)} + \frac{1}{2} RT \ln p_{O_2(g)} + RT \ln p_{M(g)} \end{aligned} \quad (1-18)$$

$$\Delta G^0 = RT \ln p_{O_2(g)}^{1/2} = -RT \ln \frac{1}{p_{O_2(g)}^{1/2}} = -RT \ln K, \quad (1-19)$$

Die Gleichgewichtskonstante K gehört zu der Reaktion (1-9). Daraus resultiert, dass die Gleichgewichtskonstante bei Heterogenreaktionen in Gegenwart von Gasphasen, nur vom Sauerstoffpartialdruck abhängt. Bedingt dadurch, dass die Aktivität reiner kondensierenden Phasen den Zahlenwert eins annehmen. [47, 48]

3.4.1.2 Allgemeine Beschreibung des Richardson-Ellingham-Diagramms

Für eine Reaktion (1-20) ergibt sich nach Gleichung (1-19) die Gleichgewichtskonstante ausgedrückt in Form von Formel (1-21) mit einer freien Enthalpie wie in Gleichung (1-22) dargestellt. [47, 48]



$$K = \frac{1}{p_{O_2}} \quad (1-21)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -RT \ln p_{O_2} \quad (1-22)$$

Dies gilt nur unter der Voraussetzung, dass die Metall- und die Oxidphase kondensiert vorliegen. [47, 48]

Im Jahr 1948 vervollständigte Richardson die Ellingham-Diagramme durch das Anbringen der nomographische Skalen, welche das Ablesen koexistente Gasgemische bei entsprechender Temperatur gestatten. Dies erweitert das ΔG^0 -T-Diagramm für Oxide durch Skalen für den Sauerstoffdruck und für ein CO/CO₂- bzw. H₂/H₂O-Hilfsgemisch, veranschaulicht durch **Abbildung 3-23**. [47, 48]

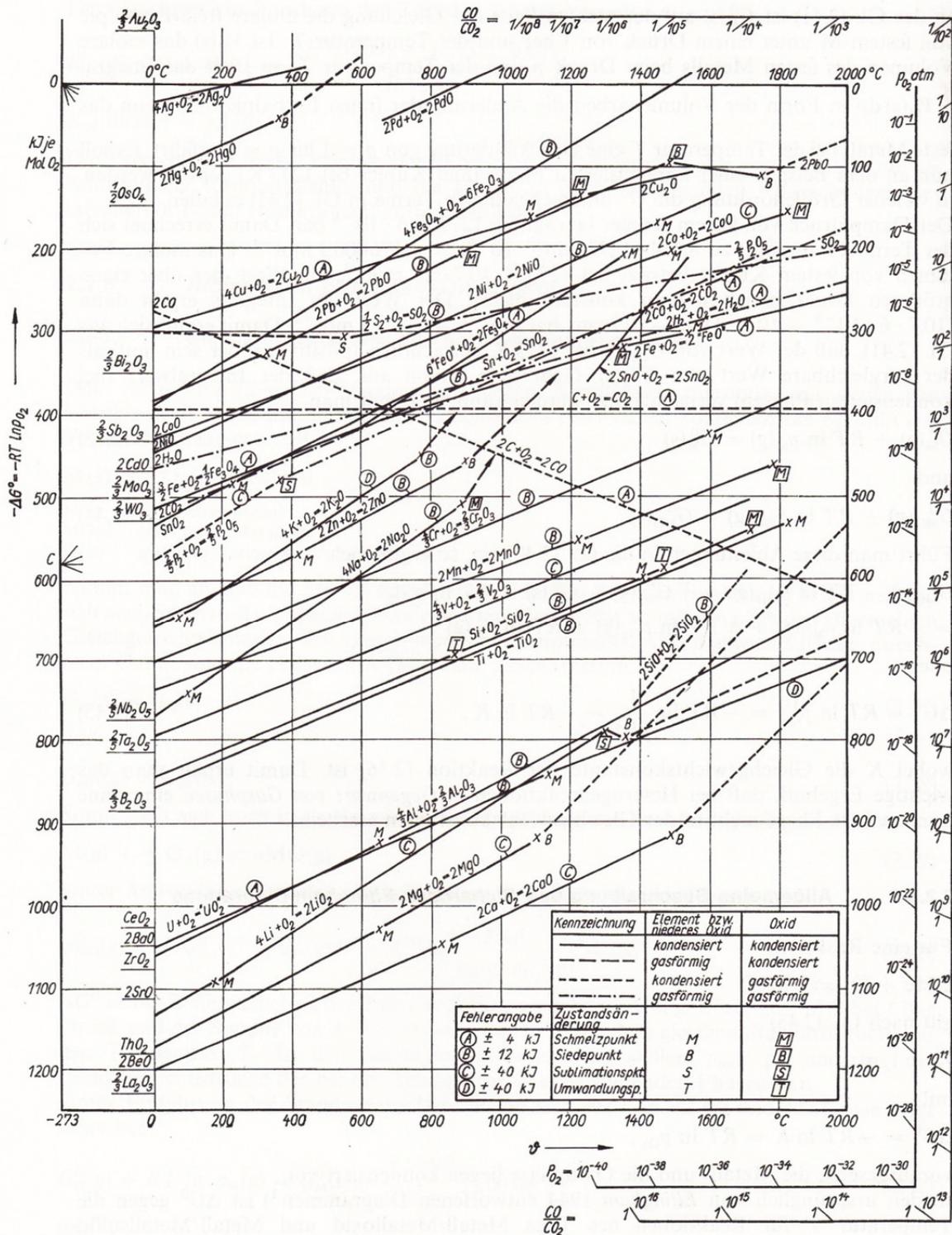


Abbildung 3-23: Richardson-Ellingham-Diagramm für Metall-Metalloxid-Reaktionen [47].

3.4.1.3 Eigenschaften der einzelnen ΔG^0 -T-Linie

Fehlerbetrachtung der linearen Darstellung von ΔG^0 abhängig von der Temperatur

Die lineare Darstellung in der Form ΔG^0 gegen T stellt die Gleichung (1-23) dar. [47, 48]

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (1-23)$$

Diese Beziehung gilt unter der Voraussetzung, dass weder ΔH^0 noch ΔS^0 von der Temperatur abhängig sind, was strenggenommen nicht der Fall ist. Die nachstehenden zwei Gründe rechtfertigen eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur ohne großen Fehler. [47, 48]

- ΔH^0 und ΔS^0 weisen lediglich eine schwach Abhängigkeit von der Temperatur auf, außer an Umwandlungspunkten,
- die Temperaturabhängigkeit der Funktion von ΔH^0 und ΔS^0 heben sich auf. [47, 48]

Anstieg der Geraden

Das Ergebnis aus der Gleichung (1-24) liefert für die Steigung der Geraden den negativen Wert von ΔS^0 . [47, 48]

$$\left[\frac{\partial(\Delta G^0)}{\partial T} \right] = -\Delta S^0 \quad (1-24)$$

Dadurch folgt aus einer positive Steigung eine negative Entropieänderung und umgekehrt. Sämtliche Geraden des Metall/Oxid-Systems weisen einen positiven Anstieg, ungefähr gleicher Größenordnung, auf. Begründet durch den Verbrauch von jeweils 1 Mol gasförmigen Sauerstoffs bei der Entstehung der Oxide und durch eine bedeutend größeren Anteil des gasförmigen Sauerstoffs zur Gesamtentropieänderung der Reaktion, im Vergleich zur Entropieänderung des Festkörperwechsels Metall/Oxid. Dadurch entstehen die Gleichung (1-25) und (1-26). [47, 48]

$$\Delta S^0 = [2S^0(MeO) - 2S^0(Me)] - S^0(O_2) \quad (1-25)$$

$$\Delta S^0 \approx -S^0(O_2) \quad (1-26)$$

Aus der Gleichung (1-23) entspringen daher positive Neigungen der Geraden. Gegensätzlich dazu erweist sich die Abhängigkeit der Temperatur für die Reaktionen (1-27) und (1-28) zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff. [47, 48]





Die erste Reaktion prägt das Gleichbleiben der Molzahl der gasförmigen Komponenten wodurch der Wert Null für ΔS^0 erscheint, was keiner Temperaturabhängigkeit entspricht. Wogegen die Reaktion der Gleichung (1-28) aus einem Mol Sauerstoff zwei Mole CO bildet. Dadurch entstehen eine positive Gesamtänderung der Reaktionsentropie und eine negative Neigung der Geraden. [47, 48]

Beim Schmelzen eines Metalls erhöht sich seine Entropie um den Anteil der Schmelzentropie $S(s \rightarrow l)$ mit dem Resultat einer abnehmenden Gesamtentropie der Reaktion, ausgedrückt durch Gleichung (1-29). [47, 48]

$$S(s \rightarrow l) = \frac{H(s \rightarrow l)}{T(s \rightarrow l)} \quad (1-29)$$

Dies ist erkennbar durch eine Steigerung des Anstiegs der Geraden im Richardson-Ellingham-Diagramm. Beim Aufschmelzen des Reaktionsprodukts (Oxid) ereignet sich das Gegenteil. [47, 48]

Die Änderung der Entropie beim Übergang des Aggregatzustands von flüssig \rightarrow gasförmig erweist sich als beachtlich größer als jene des Übergangs fest \rightarrow flüssig. Dies führt zu einer sehr ausgeprägten Änderung der Neigung beim Siedepunkt eines Metalls wie beispielsweise bei Mg oder Zn. [47, 48]

Reaktionsenthalpie bei $T=0$

Bei einer $T=0$ [K] ergibt die Gleichung (1-27) das Ergebnis $\Delta G^0 = \Delta H^0$. Bei Extrapolation der Geraden bis $T = 0$ [K] resultiert aus dem Schnittpunkt mit der Ordinate der Wert der Reaktionsenthalpie $\Delta H_{T=0}^0$ am absoluten Nullpunkt, ersichtlich in **Abbildung 3-24**. [47, 48]

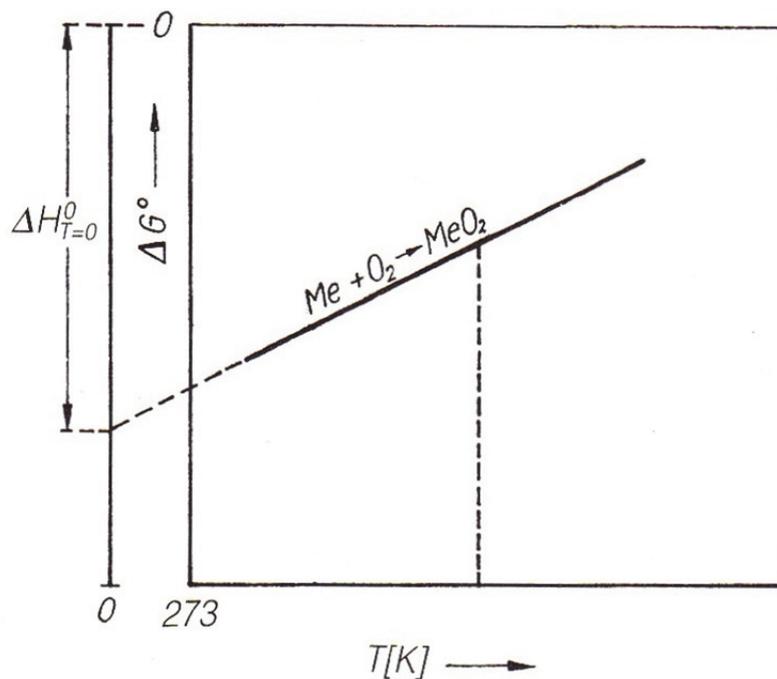


Abbildung 3-24: Schematische Darstellung der Extrapolation [47].

Dissoziationstemperatur

Aus der Gleichung (1-30) entsteht bei $\Delta G^0 = 0$ das Ergebnis das der Druck p_{O_2} gleich dem Standarddruck ist. [47, 48]

$$\Delta G^0 = +RT \ln p_{O_2} \quad (1-30)$$

Damit gibt der Schnittpunkt einer Linie mit der Horizontalen bei $\Delta G^0 = 0$ unmittelbar die Dissoziationstemperatur T_D oder auch Zersetzungstemperatur der Verbindung wider. [47, 48]

Stabilitätsbereich der Verbindungen

Ein negativer Wert von ΔG^0 ermöglicht thermodynamisch gesehen, nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik, die Bildung eines Oxides. Beim Erreichen einer positiven freien Enthalpie ΔG^0 zerfällt das Oxid bedingt durch einen größeren Dissoziationsdruck als der Standarddruck, dies tritt oberhalb T_D ein. [47, 48]

Einfluss des Druckes auf die Stabilität der Verbindungen

Nach der van't Hoff'schen Isotherme existiert die freie Enthalpie nach der Gleichung (1-31). [47, 48]

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{p_{\text{Produkte}}}{p_{\text{Reaktanden}}} \quad (1-31)$$

Für eine Reaktion in der Form von (1-32) liegen normalerweise alle Reaktionsteilnehmer außer Sauerstoff als Festkörper vor, dadurch folgt die Gleichung (1-33). [47, 48]



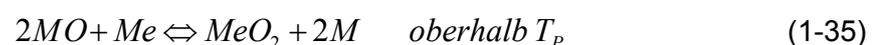
$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln p_{O_2} \quad (1-33)$$

Bei einer konstanten Temperatur bleibt auch ΔG^0 unverändert und die Ermittlung kann unmittelbar durch Ablesen aus dem Richardson-Ellingham-Diagramm erfolgen. Der zweite Ausdruck verändert sich in Abhängigkeit von dem wechselnden Sauerstoffdruck der Außenatmosphäre. Bei größeren Werte von p_{O_2} als der Standarddruck ergibt $\ln p_{O_2}$ einen positiven Wert und dadurch einen negativen Term und somit ein negativer gesamter Betrag von ΔG , was ein stabiles Oxid bedeutet. Der umgekehrte Fall tritt ein bei kleinerem p_{O_2} als der Standarddruck. Beim Abfall des Sauerstoffdrucks im Kontakt mit dem festen Oxid unter den des Gleichgewichts-Sauerstoffdruck drückt dies Instabilität des Oxids wodurch das Metall an Stabilität gewinnt. [47, 48]

3.4.1.4 Interpretation von zwei und mehr Linien im Vergleich miteinander

Die **Abbildung 3-25** veranschaulicht die Bildung zweier Oxide MeO_2 und MO im ΔG^0 -T-Diagramm. Zum Vergleich der ΔG^0 -Werte beziehen sich diese auf jeweils 1 Mol Sauerstoff (O_2) und nicht auf 1 Mol des Oxids. [47, 48]

Die Steigung der Geraden in **Abbildung 3-25** weisen Unterschiede auf, wodurch sich der Schnittpunkt im Punkt P bei entsprechender Temperatur T_P ergibt. Bei einer geringeren Temperatur als T_P weist MO gegenüber MeO_2 die höhere Stabilität auf. Beim Vorliegen von T_P haben beide Oxide den gleichen Sauerstoffdruck was ein koexistieren ermöglicht. Höhere Temperaturen als T_P stabilisieren MeO_2 . Zusammengefasst heißt dies, dass höhere Temperaturen als T_P eine Reduktion von MeO_2 durch M ermöglichen, beim Vorliegen keiner kinetischen Hemmung. Die nachstehenden Gleichungen (1-34) und (1-35) drücken diesen Sachverhalt in Reaktionen aus. [47, 48]



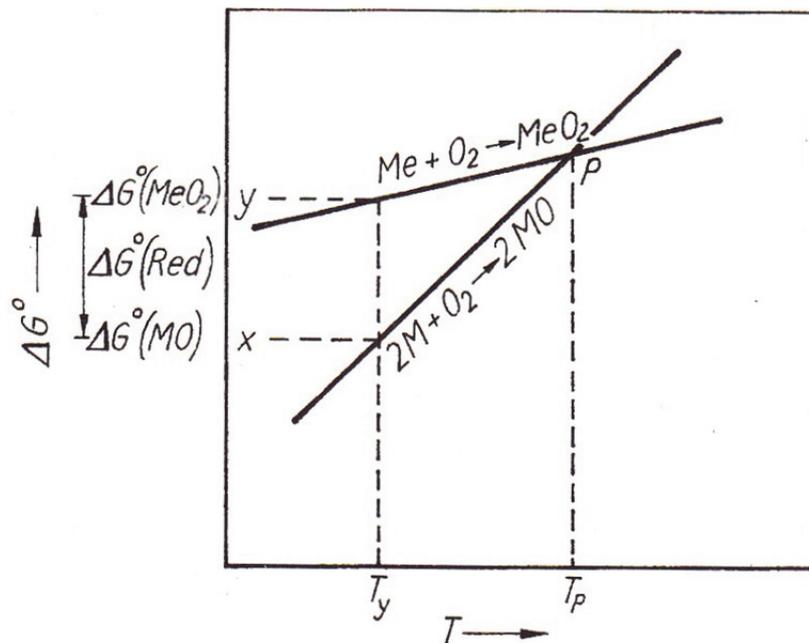
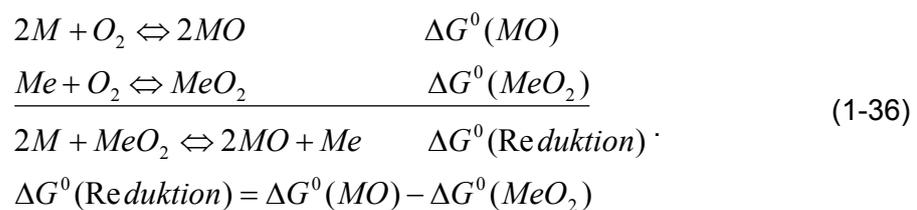


Abbildung 3-25: Schematische Darstellung der relativen Stabilität der Oxide im Richardson-Ellingham-Diagramm [47].

- Frei Standardreaktionsenthalpie der Reduktion

Der ΔG^0 -Wert der Reduktion lässt sich bei gegebener Temperatur für die zuvor angeführte Reaktion direkt aus dem Schaubild ermitteln. Die Nutzung des Schemas der Gleichungen in (1-36) liefert den aus entsprechenden Werten der Teilreaktionen zusammengesetzten Wert. [47, 48]



Die nachstehenden Formeln (1-37) bis (1-39) liefern den Beweis, dass bei dieser Art der Berechnung erhebliche Fehler entstehen können. [47, 48]

$$\Delta G^0(MO) = (-427 \pm 8) \text{ [kJmol}^{-1}\text{]} \quad (1-37)$$

$$\Delta G^0(MeO_2) = (-411 \pm 8) \text{ [kJmol}^{-1}\text{]} \quad (1-38)$$

$$\Delta G^0(\text{Reduktion}) = -427 - (-411) = (-16 \pm 16) \text{ [kJmol}^{-1}\text{]} \quad (1-39)$$

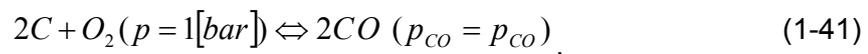
Die Aussage dieser Berechnungsweise liefert somit eine Fehlerbehaftung von 100 %. [47, 48]

Eine äußerst wichtige Reaktion stellt die Gerade der Gleichung (1-40) dar, die Reduktion der Metalloxide durch reinen festen Kohlenstoff. Über einer Temperatur von 1500 [°C] vermag fester Kohlenstoff beispielsweise FeO, Cr₂O₃ und MnO zu reduzieren. [47, 48]



- Einfluss des Druckes auf die Richtung des Gleichgewichts bei konstanter Temperatur

Die obige Reaktion entscheidet über die Reduktion der Metalloxide mit festem Kohlenstoff. Aufgrund des Unterschiedes der Molzahlen auf beiden Seiten der zugrundeliegenden Gleichung hängt die Reaktion vom Druck ab. Bei einer Veränderung des Partialdrucks des Kohlenmonoxids unter gleichbleibendem Standarddruck für den Sauerstoff, gemäß der Gleichung (1-41), folgt mit Gleichung (1-42) eine Drehung, gegenläufig zum Uhrzeigersinn um den Schnittpunkt mit der Ordinate bei 0 [K], bei steigendem CO-Druck der ursprünglichen Gerade gültig für 1 [bar]. Diese Gegebenheit illustriert **Abbildung 3-26**. [47, 48]



$$\Delta G = \Delta G^0 + 2RT \ln p_{CO}, \quad (1-42)$$

Auf ähnliche Art und Weise lässt sich die Einflussnahme unterschiedlicher $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$ -Verhältnisse auf die Reaktion (1-43) bestimmen. Diese erweist sich als maßgeblich beteiligt an der Oxidation von Metallen beziehungsweise an der Reduktion von Metalloxiden. Als Reaktion formuliert dies die Gleichung (1-44). [47, 48]



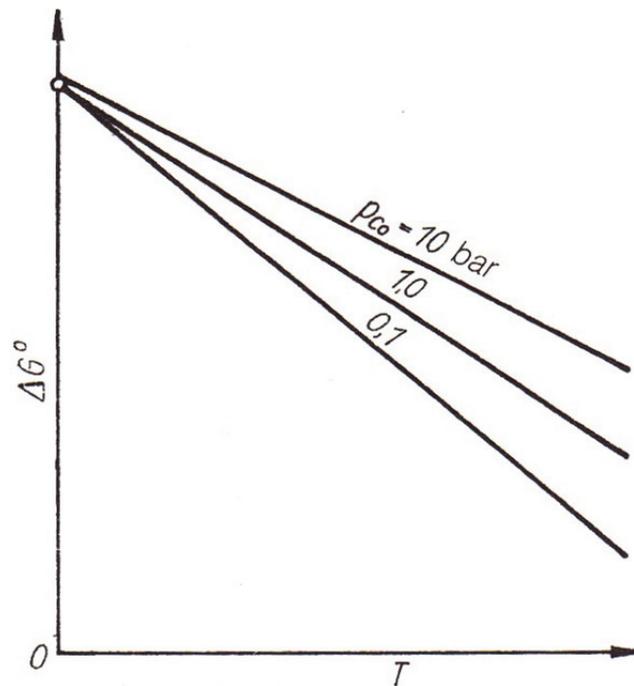


Abbildung 3-26: ΔG° - T -Verlauf bei verschiedenen Drücken (schematisch) [46].

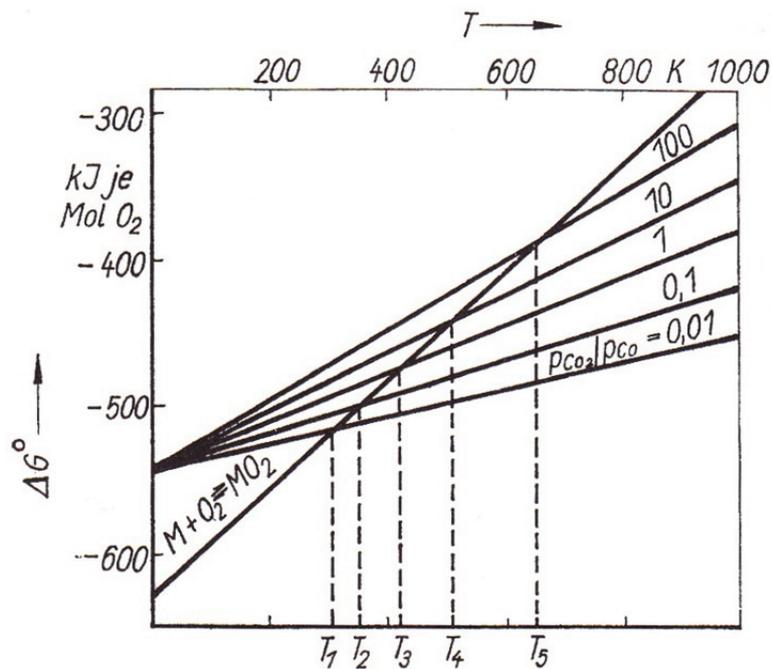


Abbildung 3-27: Einfluss wechselnder $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$ -Verhältnisse auf das Reaktionsverhalten von CO-
CO₂-Gemischen mit Metallen bzw. Metalloxiden [46].

Die nachstehende Formel der Gleichung (1-45) erläutert den Einfluss unterschiedlicher Partialdrücke, diese Gegebenheit veranschaulicht **Abbildung 3-27**. [47, 48]

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{p_{CO_2}^2}{p_{CO}^2 \cdot p_{O_2}} \quad (1-45)$$

3.4.1.5 Gebrauch der nomographischen Skalen für Dissoziationsdruck und Hilfgasgleichgewichte

Dissoziationsdruck

Das Gleichgewicht liegt im Schnittpunkt von zwei Geraden im Richardson-Ellingham-Diagramm und drückt sich durch gleiche ΔG^0 -Werte beider Reaktionen aus. Dadurch weisen beide Reaktionen den gleichen Sauerstoffdruck auf. Dies wirft die Frage nach der Größe des Sauerstoffdrucks in einem Metall/Metalloxid-System auf. Durch die logarithmische Verknüpfung der einfachen Gleichung (1-46) mit ΔG^0 , empfiehlt sich das Anbringen einer zweiten Skala, vergleichbar in **Abbildung 3-23**. [47, 48]

$$\Delta G^0 = RT \ln p_{O_2} \quad (1-46)$$

Diese zusätzliche Skala entsteht aus vorgestellten Geraden gleichen Sauerstoffdrucks, welche das Richardson-Ellingham-Diagramm durchfließen. Bei einer Temperatur von Null Kelvin ergibt sich ein selbiger Wert für ΔG^0 bei jedem Druck. Demzufolge entspringen alle Geraden gleicher p_{O_2} -Drücke von diesem Punkt. Die Bestimmung von p_{O_2} erfolgt mit Faden oder Lineal. [47, 48]

Hilfgasgleichgewichte

Hilfgasgleichgewichte geben den Sauerstoffdruck indirekt vor, exemplarisch zeigen dies die nachfolgenden Gleichungen (1-47) bis (1-50). [47, 48]



$$p_{O_2} = \frac{1}{K_1} \cdot \frac{p_{CO_2}^2}{p_{CO}^2} \quad (1-48)$$



$$p_{O_2} = \frac{1}{K_2} \cdot \frac{p_{H_2O}^2}{p_{H_2}^2} \quad (1-50)$$

Gleiche Verhältnisse des Partialdrucks der Hilfgasgemische entstehen bei geradlinigem Verbinden des charakteristischen Punktes C beziehungsweise H mit dem zugehörigen Wert auf der zusätzlichen Skala. [47, 48]

3.4.1.6 Einschränkungen in der Anwendbarkeit des Richardson-Ellingham-Diagramms

Trotz der reichhaltigen Informationen, die das Richardson-Ellingham Diagramm für die Metallurgie liefert, müssen die nachstehenden Einschränkungen Beachtung finden: [47, 48]

- Die Änderung der freien Enthalpie bezieht sich auf Standardzustände,
- die Oxide, Sulfide bzw. Verbindungen müssen definierte Zusammensetzung aufweisen,
- die Vernachlässigung der Möglichen gegenseitigen Löslichkeit,
- das Nicht-Einbeziehen der Möglichkeit der Bildung Intermetallischer Verbindungen der Reaktanden und Reaktionsprodukte,
- das Richardson-Ellingham-Diagramm liefert lediglich die thermodynamische Chance des Ablaufs einer Reaktion, Reaktionskinetik findet keine Beachtung.

Da im Rahmen der Berechnungen metallurgischer Prozesse häufig der Vergleich spezielle Reaktionen im ΔG^0 -T-Diagramm miteinander erforderlich ist, welche nicht in den geläufigen Übersichtsdiagrammen stehen, veranschaulicht **Abbildung 3-28** das Ablaufschema zur Erstellung eines Programmes. [47, 48]

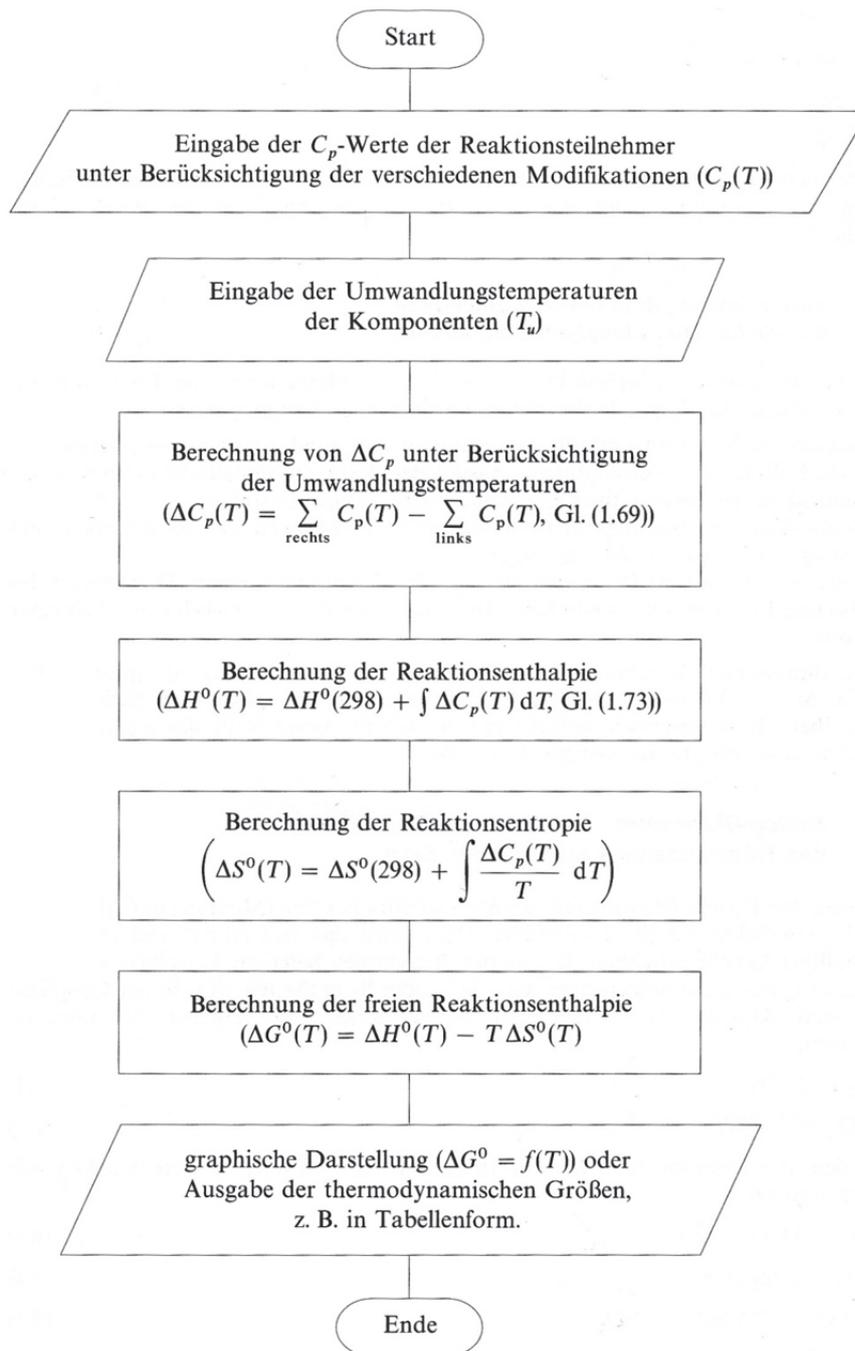


Abbildung 3-28: Programm zur Erstellung einer ΔG^0 -T-Kurve [47].

3.4.2 Die Boudouard Reaktion – Reduktion mit Kohlenstoff

Die nachfolgenden drei Reduktionsreaktionen (1-51) bis (1-53) können beim Vorliegen von festem Kohlenstoff in Direktreduktionsprozessen ablaufen. [49]



Lediglich ein geringfügiger Anteil der Reduktion erfolgt durch direkten Kontakt von Kohlenstoffpartikeln mit Eisenoxidpartikel, da eine solche solid-solid Reaktion sehr langsam abläuft. Der tatsächliche Reduktionsprozess geschieht durch die Bildung von CO. Die nachfolgenden Reaktionen (1-54) bis (1-56) vermitteln die Reduktion von Eisenoxid durch Kohlenmonoxid. [49]



Das erzeugte Kohlendioxid reagiert anschließend mit dem Kohlenstoff nach der „Boudouard-Reaktion“ und generiert dadurch Kohlenmonoxid, nach Gleichung (1-57). [49]



Das neuerlich produzierte CO reduziert dann das vorliegende Eisenoxid. Die Reaktionen der Gleichungen (1-54), (1-55), (1-56) und (1-57) laufen relativ schnell ab, da diese gas-solid Reaktionen darstellen. Die Kombination der Reaktionen (1-54), (1-55), (1-56) mit der Gleichung (1-57) ergeben dasselbe wie die Reaktionen (1-51), (1-52) und (1-53). Das bedeutet, dass thermodynamisch die Gesamtreaktion nach den Gleichungen (1-51), (1-52) und (1-53) verläuft. Jedoch geschieht die tatsächliche Reduktion in zwei Stufen. Die Reaktionen (1-51), (1-52) und (1-53) bezeichnet die Literatur als „Direkte Reduktion“, währenddessen die Reaktionen der Gleichungen (1-54), (1-55) und (1-56) als „Indirekte Reduktion“ mit Kohlenstoff Anklang finden. [49]

Das Gleichgewicht für festen Kohlenstoff in der Gasphase fixiert das Verhältnis von CO₂ zu CO durch die Gleichgewichtskonstante der Boudouard-Gleichung in der Formel (1-58) und die Summe von $(p_{CO} + p_{CO_2})$. [49]

$$K = \left(\frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} \right) \quad (1-58)$$

Zu beachten ist, dass $(p_{CO} + p_{CO_2})$ nicht notwendigerweise der vorherrschende Gesamtdruck in dem Reaktor sein muss, da auch andere Gase wie H_2 , H_2O und N_2 anwesend sein können. Aus der Gleichung (1-58) lassen sich Kurven von $\left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \right)$ über die Temperatur für drei verschiedene konstante Ergebnisse von $(p_{CO} + p_{CO_2})$ im Gleichgewicht mit reinem Kohlenstoff berechnen, **Abbildung 3-29** stellt diese als gestrichelte Linien dar. [49]

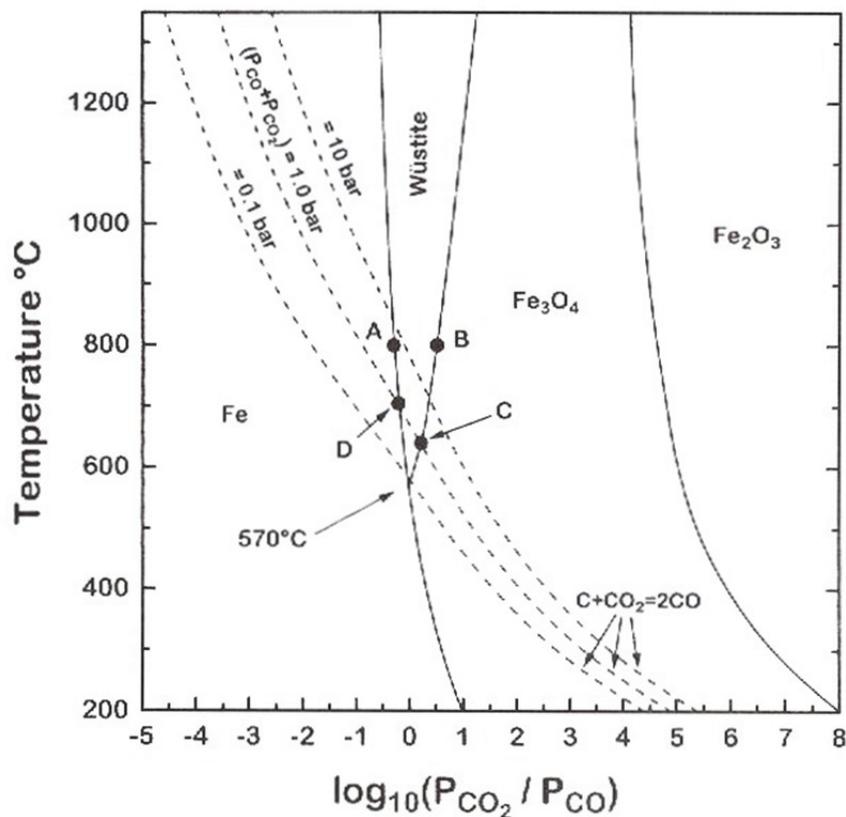


Abbildung 3-29: Stabilitätsdiagramm zeigt die stabile Fe-O Phasen als eine Funktion des Gleichgewichtsverhältnisses $\left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \right)$. Die gestrichelten Linien entstehen durch die „Boudouard“

Linien nach der Gasphase im Gleichgewicht mit festem Kohlenstoff [49].

Beim Vorliegen des Gleichgewichtszustandes verläuft die Reduktion mit Kohlenstoff entlang dieser Linien. Bei einem Druck von $(p_{CO} + p_{CO_2}) = 1 [\text{bar}]$ kann Fe_3O_4 nur über einer

Temperatur von 636 [°C] (Punkt C in **Abbildung 3-29**) zu FeO reduziert werden. Die Reduktion von FeO zu Fe geschieht erst über einer Temperatur von 700 [°C] (Punkt D). Den Einfluss von $(p_{CO} + p_{CO_2})$ auf die minimale Reduktionstemperatur zeigt **Abbildung 3-29**. Zu

beachten sind die Ausmaße des Verhältnisses von $\left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\right)$ in Anwesenheit von Kohlenstoff,

dass heißt entlang der Boudouard Linien. Bei einem Gesamtdruck von $(p_{CO} + p_{CO_2}) = 1[\text{bar}]$,

entsteht beispielsweise $\left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\right) = 10^{-0,9}$ bei 800 [°C] und verringert sich zu $10^{-2,1}$ bei

1000 [°C]. Bei höheren Temperaturen besteht die Gasphase überwiegend aus CO. Das Verhältnis steigt rasant im Gegensatz zu niedrigeren Temperaturen. Bei 600 [°C] stellt sich

ein $\left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\right) = 10^{0,5}$ ein. [49]

3.4.3 Abscheidung von Kohlenstoff

In Direktreduktionsverfahren, welche mit CO als reduzierendem Medium arbeiten, erzeugen alle Punkte, welche beim Vorherrschen von thermodynamischem Gleichgewicht auf der linken Seite in **Abbildung 3-29** liegen, eine Umsetzung von CO zu CO₂ und C. Bei

einer Gasphase von 600 [°C] und einem Verhältnis $\left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\right) = 10^0$ und $(p_{CO} + p_{CO_2}) = 1[\text{bar}]$

liegt der Punkt links von der Boudouard-Linie. Dies bedeutet, dass $\left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\right) > K$, wobei K die

Boudouard-Gleichgewichtskonstante der Gleichung (1-58). Die Boudouard-Reaktion verläuft von rechts nach links über eine Abscheidung von festem Kohlenstoff bis beim Gleichgewicht

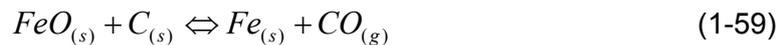
das Verhältnis $\left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\right)$ auf den Wert $10^{0,5}$ ansteigt, was dem Wert der Boudouard-Linie bei

600 [°C] entspricht. [49]

Üblicherweise passiert die Abscheidung von Kohlenstoff, dargestellt durch die Reaktion (1-57) von rechts nach links, relativ langsam besonders bei niedrigen Temperaturen. Ein Teil des abgeschiedenen Kohlenstoffs fällt als Ruß an, ohne das thermodynamische Gleichgewicht der Reaktion (1-57) zu erreichen. Die Praxis zeigt jedoch auch die Möglichkeit einer Reduktion zu CO auch links von der Boudouard-Linie. [49]

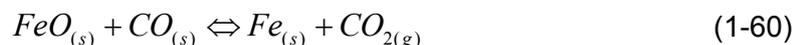
3.4.4 Fester Kohlenstoff als Reduktionsmittel

Die stöchiometrische Reduktion von Wüstit mit festem Kohlenstoff nach Gleichung (1-59) existiert als vier-phasige Reaktion, aber diese Gleichung repräsentiert sicher nicht den gesamten Reaktionsmechanismus. [49]

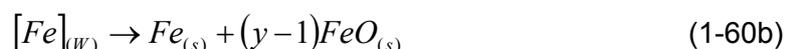
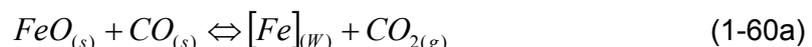


Anfänglich sei zu sagen, dass eine solid-solid Reaktion nicht kinetisch maßgeblich für die Reduktion von Eisenerzen ist. Damit Wüstit und Kohlenstoff als eine solid-solid Reaktion interagieren, müssen Sauerstoffatome im Wüstit und Kohlenstoffatome im Koks oder Charpartikel so nahe beieinander liegen (ungefähr Atomabstand von CO), dass über eine chemische Bindung Moleküle entstehen können. Nach Beendigung der Vergasung durch Entstehung von Kohlenmonoxid bei Kontakt zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff, stoppt der Mechanismus der solid-solid Reaktion. Im Vergleich mit alternativen Mechanismen hat die solid-solid Reaktion der Gleichung (1-59) keine kinetische Signifikanz. [49]

Bei der Reduktion fester Eisenoxide enthält die Gasphase als Reduktionsmittel H_2 und CO , welche auf der Oberfläche der Oxide adsorbieren und als Reaktionsprodukte H_2O und CO_2 freisetzen. Parallel zur Reaktion der Gleichung (1-59) reduziert Kohlenmonoxid auch Wüstit, nach der Gleichung (1-60) zu Eisen und Kohlendioxid. [36]



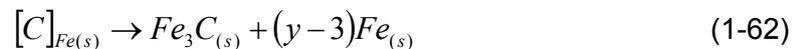
Die Vorwärts-Reaktion teilt sich in zwei sequentielle zwei-phasige Reaktionen, ersichtlich durch Gleichung (1-60a) und (1-60b). [36]



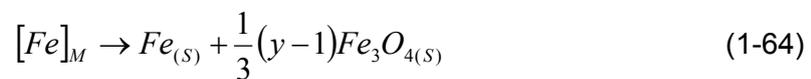
Bei Vorhandensein von Kohlenstoff und wenn die Temperatur eine gewisse Höhe erlangt, läuft die Boudouard-Reaktion nach rechts ab, siehe Gleichung (1-57). Die Vorwärts-Reaktion besteht in der Vergasung von Kohlenstoff und die Rückwärts-Reaktion in der Bildung von Ruß. Diese Reaktion hat große Bedeutung bei Verwendung von Kohlenstoff als Reduktionsmedium, weil sich dadurch das Reduktionsgas, durch Konvertierung von CO_2 zu CO , regeneriert. Diese erweist sich als stark endotherm, 172,45 [MJ/mol], und da die Aktivierungsenergie einer endothermen Reaktion größer sein muss als die Reaktionswärme, hängt die Reaktionsgeschwindigkeit stark von Kristallstruktur, Verunreinigungen des Kohlenstoffes und der Temperatur ab. Wo mehr als eine adäquate Zufuhr von Wärme

passiert, wie beim Hochofen, erweist sich die Boudouard-Gleichung, auch als Lösungs-Verlust-Reaktion bekannt, als eine wirksame Senkung des Bedarfs an Reduktionsmitteln. [49]

Bei geringeren Temperaturen verläuft die Boudouard Reaktion rückwärts, dabei können sich Kohlenstoffausscheidungen aus der Gasphase im Eisen lösen. Die Basis-Reaktion der Bildung von Eisenkarbid erfolgt in zwei Stufen nach dem Auftreten von metallischem Eisen, nach Gleichung (1-61), wo $y \gg 1$, $[C]_{Fe(s)}$ steht für den gelösten Kohlenstoff im Eisen und Gleichung (1-62). [49]



Das metallische Eisen in Gleichung (1-61) kann sich bei der Reduktion von Magnetit unter 570 [°C] bilden. Ähnlich der Gleichung (1-60a) und (1-60b) zeigen sich die Reaktionsmechanismen der Reduktion von Magnetit in Gleichung (1-63) und (1-64), wobei $[Fe]_M$ für in Magnetit gelöstes Eisen steht. [49]



3.4.5 Einfluss der Boudouard-Reaktion auf die Selbstreduktion von Erzen

Haque et al. [50] haben gezeigt - und dies wurde allgemein anerkannt - dass die mechanistischen Prozesse der Reaktionen zwischen zwei Feststoffen durch Auftreten von gasförmigen Medien wie CO und CO₂ bestimmt werden. Das bedeutet eine Reduktion des Eisenoxids durch CO und eine Oxidation des Kohlenstoffs durch CO₂. [51]

Der Kontakt zwischen Eisenoxid und Kohlenstoff erweist sich als entscheidend, da die Anwesenheit von metallischem Eisen als Katalysator für die Graphitoxidation (Boudouard-Reaktion) wirkt. Autokatalyse konnte jedoch in der Regel auf sehr hochwertigen kohlenstoffhaltigen Materialien, beispielsweise Graphit, beobachtet werden. [51, 52, 53]

Von den beiden umfassendsten Feststoff-Gas-Reaktionen existieren zahlreiche Arbeiten die darauf hinweisen, dass kinetisch gesehen die Boudouard-Reaktion einen stark beherrschenden Einfluss auf die karbothermische Reduktion aufweist [51]. Frühere Arbeiten von Rao et al. [54] schätzen dies für den Grund ein, dass die erhaltenen

Geschwindigkeitskonstanten für die Boudouard-Reaktion wesentlich höher waren als die der Eisenoxidreduktion durch CO. Diese Annahme wurde unterstützt durch die Erhöhung der karbothermische Reduktionsrate bei Verringerung der Größe der Kohlenstoffpartikel, ansteigenden Kohlenstoffgehalt und die Anwesenheit bekannter Boudouard-Reaktion katalysierender Medien (beispielsweise die Anwesenheit von Ca^{2+}). [51]

Fruehan et al. [55] untersuchte die karbothermische Reduktion von Eisenoxid durch den Vergleich der Boudouard-Reaktionsgeschwindigkeit für 70 % CO, 30 % CO_2 und 100 % CO_2 mit der karbothermischen Reduktionsrate. Es wurde festgestellt, dass die karbothermische Reduktionsrate und Aktivierungsenergie ausreichend ähnlich waren wie die Oxidation von Kohlenstoff und dementsprechend mit hoher Wahrscheinlichkeit die Boudouard-Reaktion der reaktionslimitierende Schritt ist. Dies wurde ebenfalls unterstützt durch den Anstieg der karbothermischen Reaktionsgeschwindigkeit mit abnehmender Partikelgröße des Kohlenstoffs (folglich einer ansteigenden Kohlenstoffoberfläche) und dem Anstieg der Reaktionsrate mit steigendem Kohlenstoffgehalt. [51]

Neuere Untersuchungen zeigen, dass die Boudouard-Reaktion ein hohes Maß an Kontrolle über die meisten der karbothermischen Reduktionen von Eisenoxid hat [56-61]. In der Arbeit von Srinivisan et al. [62] wird publiziert, dass es anscheinend unter bestimmten Bedingungen einen Übergang weg von der Boudouard-Reaktion gibt. Kinetische Daten basierend auf momentanen Sauerstoffflussraten offenbarten, dass die Aktivierungsenergie bei steigendem Reduktionsgrad sinkt. Dies wird unterstützt durch Van Deventer et al. [58], deren karbothermische Reduktion eine durchschnittlich 29 prozentig geringere Aktivierungsenergie anzeigt als die der Vergasung des kohlenstoffhaltigen Materials entspricht. Untersuchungen von De Carvalho et al. [60] ergaben geringere Aktivierungsenergie von deren karbothermischen Reduktion als berichtete Boudouard-Reaktionswerte. [51]

Desweiteren beobachtete Seaton et al. [56] ein Abnehmen der Aktivierungsenergie mit steigender Temperatur. Die Aktivierungsenergie für die Boudouard-Reaktion mit Graphit schwankt zwischen 130 [kJ/mol] (Tiwari et al. [59]) und 370 [kJ/mol] (Turkdogan et al. [53]) und die Aktivierungsenergie für Eisenoxidreduktion bei 90:10 $\text{CO}:\text{CO}_2$ ist 47 [kJ/mol]. [63]

Auch wenn die Aktivierungsenergie für die Boudouard-Reaktion so signifikant variiert, ist sie dennoch höher als die der Eisenoxidreduktion. Dementsprechend ist die Boudouard-Reaktion temperaturempfindlicher als die Eisenoxidreduktion. Dies stellt den theoretischen Rahmen für die Möglichkeit eines Übergangs weg von insgesamt Boudouard-kontrolliert zur karbothermischen-kontrollierten Reduktion. [51]

Das Ziel der Arbeit von Moon et al. [51] liegt in der Untersuchung des Übergangs von total Boudouard-Reaktionskontrolliert auf eine gesamt-karbothermisch kontrollierte Reduktion von Eisenoxid, durch Prüfung der Reaktion zugehörigen Parameter wie Kohlenstoffoberfläche, Abgaszusammensetzung, Katalysatorzugabe und Temperatur. [51]

3.4.6 Einflussfaktoren auf die HBI-Reduktion

Die Literaturrecherche lieferte keine ähnlichen Bedingungen, welche in den vorliegenden Versuchen der Arbeit Anwendung finden. Aus diesem Grund wurde die Suche erweitert, wodurch sich die nachstehenden Erläuterungen auf die Reduktion von Eisenerz-Kohlenstoff-Gemische beziehungsweise das Sintern von verschiedenen reinem Kohlenstoffstahl unter einer Stickstoffatmosphäre beziehen. Bei den nachstehenden Erläuterungen bezieht sich der Ausdruck karbothermische Reduktion immer auf die Summenreaktion.

3.4.6.1 Einflussfaktoren auf die karbothermische Reduktion bei Erz-Kohle-Gemischen

Kohlenstoffgehalt

Untersuchungen von verschiedenen Autoren zeigen einen Anstieg des Reduktionsgrades von gemischten Briketts bei steigendem Kohlenstoffgehalt. [64, 65, 66] In diesen Untersuchungen wurden das molare Verhältnis C im Kohlenstoffträger zu O im Oxid im Bereich von 0.59 bis 1.14 variiert. Das heißt bei Versuchen mit einem Verhältnis kleiner als 1 reicht die Menge an Kohlenstoff nicht aus, um das Eisenoxid vollständig zu reduzieren. Die nachstehende **Abbildung 3-30** veranschaulicht die durchgeführten Reduktionsmessungen von Moon et al. [51], für eine Versuchszeit von 7000 Sekunden. [51]

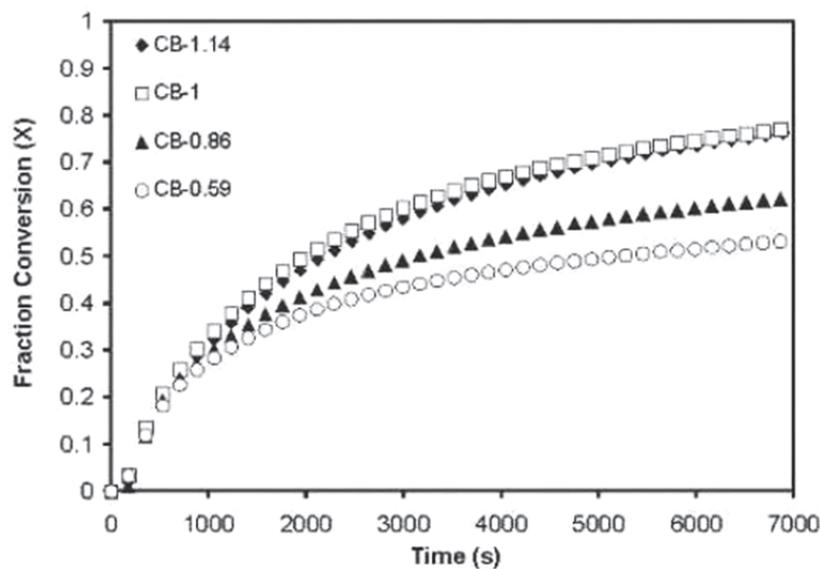


Abbildung 3-30: Reduktionsmessungen an Briketts mit steigendem Kohlenstoffgehalt bei 1000 [°C] [51].
(Parameter CB: molares Verhältnis von C zu O)

Einfluss der Oberfläche

Es wurde gezeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von Eisenoxid-Kohlenstoff-Mischungen von der Oberfläche des kohlenstoffhaltigen Materials abhängt, was ein überzeugendes Argument für die Steuerung der Gesamtreaktion durch die Boudouard-Reaktion ist. [54, 55, 59] Die Messung der Oberfläche des kohlenstoffhaltigen Materials und deren Einfluss auf die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit bietet die Möglichkeit des Erforschens eines Übergangs weg von der durch Boudouard kontrollierten Reaktion. Bei Limitierung der Reaktionsrate durch die Boudouard-Reaktion muss diese proportional der Kohlenstoffoberfläche sein. Dies bedeutet, dass bei abnehmender Kontrolle der Boudouard-Reaktion die Verhältnismäßigkeit der Reduktionsrate zu Kohlenstoffoberfläche ebenfalls abnimmt. Die **Abbildung 3-31** illustriert die Geschwindigkeitskonstanten für einen Versuch bei 1000 [°C] und deren Abhängigkeit von der Oberfläche des kohlenstoffhaltigen Materials. [51]

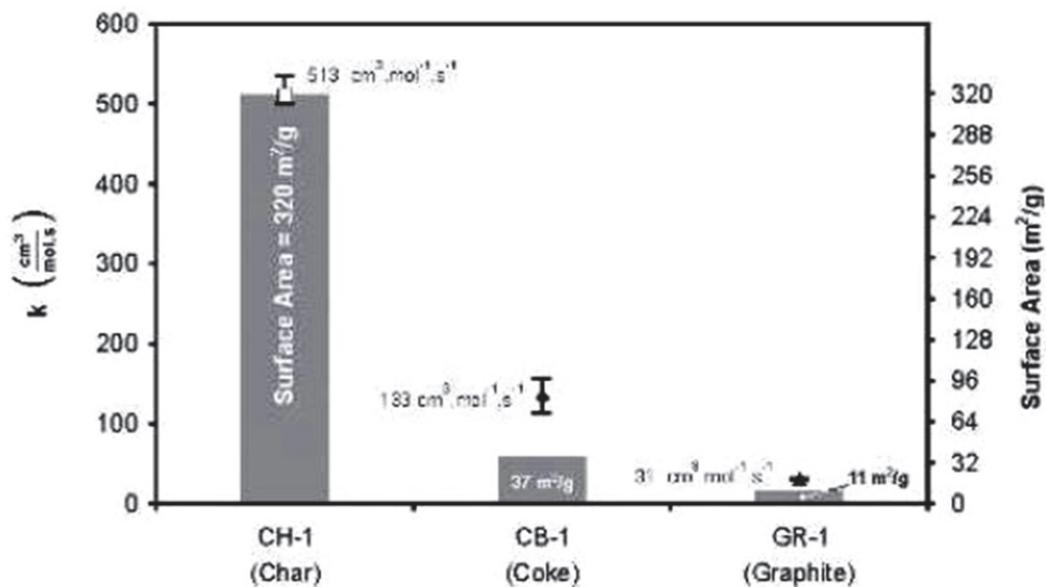


Abbildung 3-31: Kinetik- und Oberflächendaten für die Reduktion von unterschiedlich kohlenstoffhaltigen Briketts bei 1000 [°C] [51].

Die nachfolgende **Abbildung 3-32** zeigt den Verlauf von $\left(\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}\right)$ über die Zeit bei unterschiedlichen kohlenstoffhaltigen Materialien. Das Verhältnis von $\left(\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}\right)$ nähert sich beim Char-haltigen Brikett mit fortschreitender Zeit dem Gleichgewicht der Boudouard-Reaktion an. Dem gegenüber approximiert der Verlauf von $\left(\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}\right)$ von Briketts mit Koks und Graphit dem Gleichgewicht der Fe-FeO Reduktionsreaktion. Dies veranschaulicht, dass die Boudouard-Reaktion in Char-haltigen Briketts kinetisch begünstigt wird, während sie in Briketts welche Koks und Graphit enthalten gehemmt ist. [51]

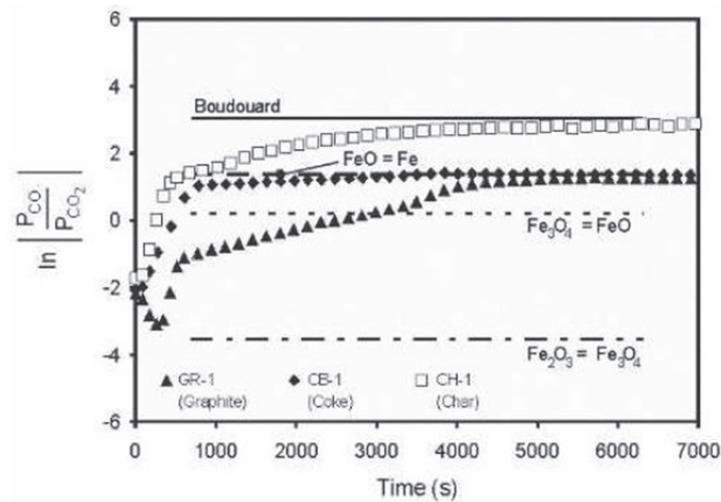


Abbildung 3-32: Reaktion des Abgases $\left(\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}\right)$ von unterschiedlich kohlenstoffhaltigen Briketts bei 1000 [°C] [51].

Einfluss der Temperatur

Angesichts der deutlich höheren Aktivierungsenergie der Boudouard-Reaktion verglichen mit der indirekten Eisenoxidreduktion, kann ein Übergang von der Boudouard-Reaktion als geschwindigkeitsbestimmender Schritt zu einer gemischten Reaktion mit steigender Temperatur erwartet werden. Die Messungen von Moon J. et al. [51] von nicht katalysierten Reaktionsraten von verschiedenen kohlenstoffhaltigen Materialien zeigen mit steigender Temperatur eine Verringerung der Abhängigkeit der Kohlenstofffläche auf die Reaktionsrate. [51]

Obwohl der Grad der Boudouard-Reaktionskontrolle mit steigender Temperatur bei nicht katalysierten Briketts sinkt, weist diese noch immer ein hohes Maß an Kontrolle auf. Die

Messung der $\left(\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}\right)$ -Ergebnisse von Moon J. et al. [51], illustriert in **Abbildung 3-33** und

Abbildung 3-34, verdeutlichen den graphischen Beweis für diesen Trend. Hierbei deutlich zu

sehen, dass mit steigender Temperatur der $\left(\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}\right)$ -Wert von allen kohlenstoffhaltigen

Materialien die Reduktion nicht mehr von der FeO-Fe-Reduktionsreaktion bestimmt wird, sondern sich der Gleichgewichtslage der Boudouard-Reaktion annähert. [51]

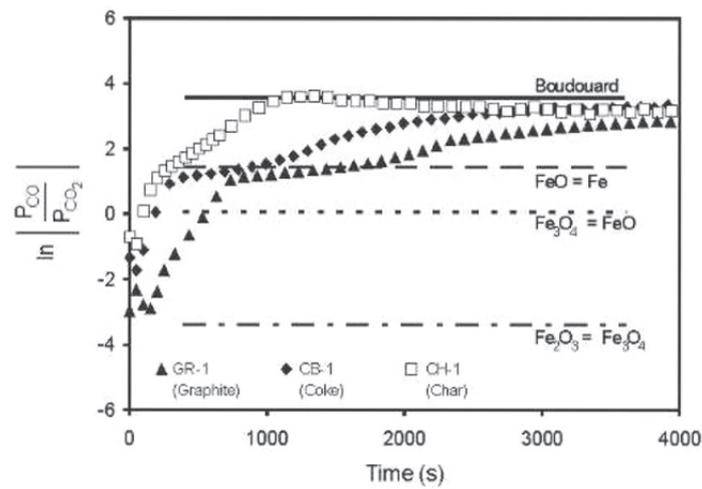


Abbildung 3-33: Reaktion des Abgases $\left(\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}} \right)$ von unterschiedlich kohlenstoffhaltigen Briketts bei 1100 [°C] [51].

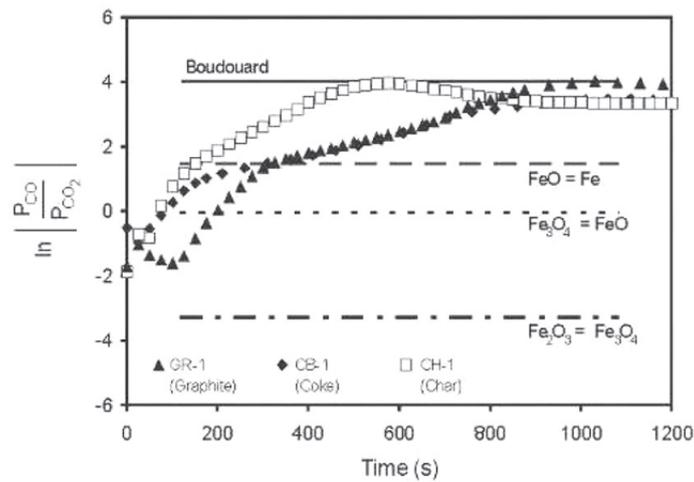


Abbildung 3-34: Reaktion des Abgases $\left(\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}} \right)$ von unterschiedlich kohlenstoffhaltigen Briketts bei 1200 [°C] [51].

Einfluss von Katalysatoren

Wie bereits zuvor erwähnt, wirkt eine Zugabe von Ca^{2+} als Katalysator für die Boudouard-Reaktion. Die Messungen mit dem Katalysator hatten das Ziel die Umsatzhemmung der Boudouard-Reaktion für den karbothermischen Reduktionsprozesses zu bewerten. Die bestmögliche Verwirklichung eines solchen Falles würde beim geringsten Grad der Boudouard-Reaktion auftreten, das heißt mit Char als Reduktionsmittel, bei höheren Temperaturen und in Gegenwart eines Boudouard-Reaktionskatalysator. Da jedoch der Effekt des Katalysators eine Verringerung der Aktivierungsenergie der Boudouard-Reaktion bewirkt, sinkt die katalytische Wirkung von Ca^{2+} mit steigender Temperatur. [51]

Messungen von Moon J. et al. [51] zeigen, dass bei 1200 [°C] der Einfluss der Oberfläche auf die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Char und Koks fast verschwindet. Dies deutet - bei Briketts welche Char enthalten - eine geringe bzw. keine Kontrolle der Boudouard-Reaktion auf die Gesamtreaktion. Die Ergebnisse der Messungen in **Abbildung 3-35** verdeutlichen jedoch, dass die Boudouard-Reaktion doch eine gewisse Kontrolle bei Charhaltigen Briketts aufweist. [51]

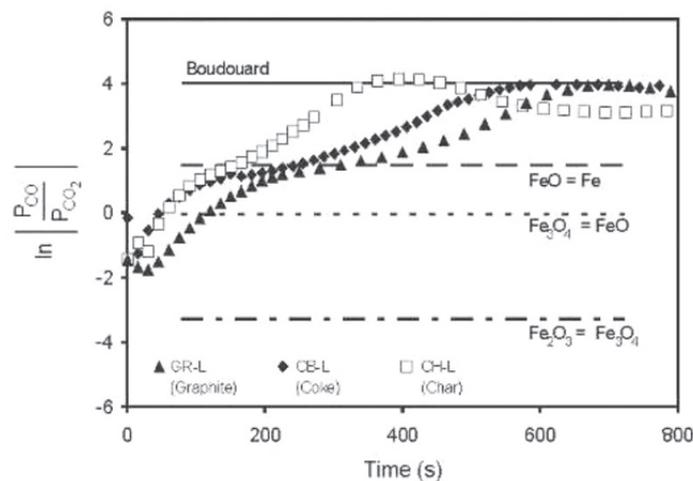


Abbildung 3-35: Reaktion des Abgases $\left(\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}\right)$ von unterschiedlich kohlenstoffhaltigen Briketts mit Zugabe von Kalk bei 1200 [°C] [51].

Diese Tatsache bestätigt der Verlauf des Verhältnis von $\left(\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}\right)$ im Abgas, wo sich ein zeitlich begrenztes Abflachen in Richtung des FeO-Fe Gleichgewicht einstellt, bevor es zum Boudouard Reaktionsgleichgewicht tendiert. Wenn die Boudouard-Reaktion ausreichend schnell wäre, würde eine solche Abflachung nicht auftreten. Die Änderung des Reduktionsgrades (X) versus Zeit für diese Versuche stellt **Abbildung 3-36** dar. Bei

Verwendung der **Abbildung 3-35** als Orientierungshilfe zeigt sich die Aufteilung des Reduktionsprozesses in zwei großen Abschnitten. Der erste Abschnitt geht bis ca. 200 Sekunden und weist keine bzw. geringe Kontrolle durch die Boudouard Reaktion auf. Im zweiten Abschnitt über 200 Sekunden ist die Boudouard Reaktion der limitierende Reaktionsschritt. Die Geschwindigkeit der Boudouard Reaktion ist aber von der Reaktivität des Kohlenstoffträgers abhängig. [51]

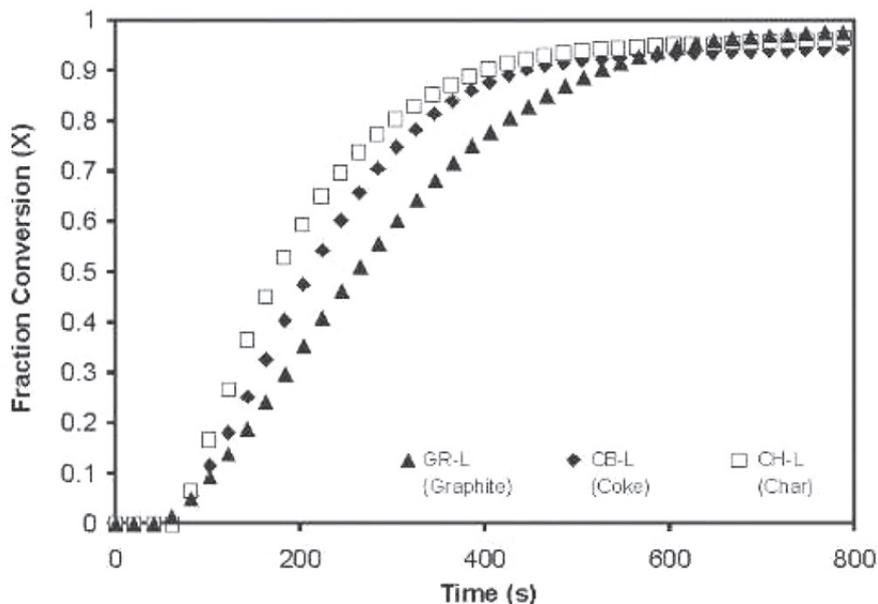


Abbildung 3-36: Reduktionsgrad (X) versus Zeit von unterschiedlich kohlenstoffhaltigen Briketts mit Zugabe von Kalk bei 1200 [°C] [51].

Die Versuche mit Char, dem reaktivsten Kohlenstoffträger und der Zugabe eines Katalysator (Ca^{2+} -Träger) für die Boudouard Reaktion ergaben eine Erhöhung der Reaktivität der karbothermischen Reaktion. Die Boudouard Reaktion war jedoch weiter der reaktionslimitierende Schritt. [51]

Aktivierungsenergie

Die Aktivierungsenergie der Boudouard-Reaktion für katalysierte und nicht katalysierte Briketts veranschaulichen die **Abbildung 3-37** und **Abbildung 3-38**. Diese verdeutlichen einen bestehenden Zusammenhang zwischen der Oberfläche des kohlenstoffhaltigen Materials und der Aktivierungsenergie. [51]

Aus der Literatur ergibt sich die Möglichkeit der Abschätzung eines indikativen Bereichs für die Aktivierungsenergie der gasförmigen Reduktion von Feineisenoxid, welcher zwischen 36 und 71 [kJ/mol] liegt [63, 67, 68]. Ebenso wurde die gasförmige Oxidation von Kohlenstoff durch Kohlendioxid von verschiedenen Wissenschaftlern bestimmt [53, 58, 59, 62, 69, 70].

Im Falle der Boudouard-Reaktion variiert die Aktivierungsenergie beträchtlich von Studie zu Studie und reicht von 170 bis 370 [kJ/mol]. [51]

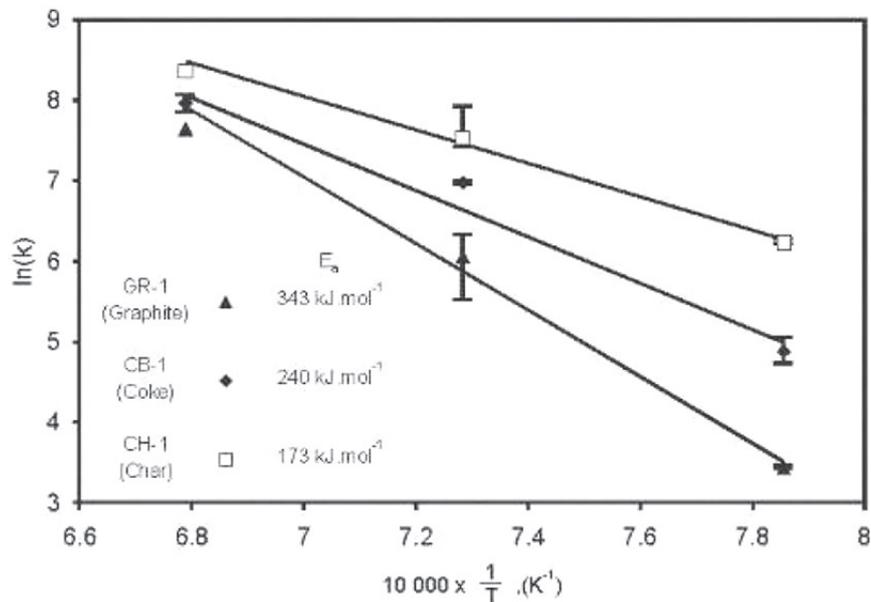


Abbildung 3-37: Arrhenius Aufnahmen und Aktivierungsenergie für Briketts mit unterschiedliche kohlenstoffhaltige Materialien [51].

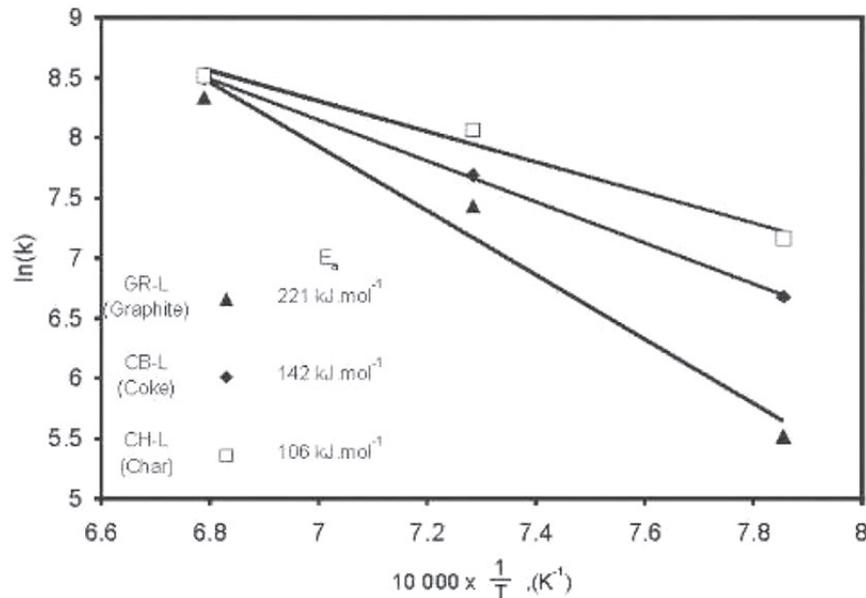


Abbildung 3-38: Arrhenius Aufnahmen und Aktivierungsenergie für Briketts mit unterschiedliche kohlenstoffhaltige Materialien mit Kalkzugabe [51].

Laut Definition verringert die Anwesenheit eines Katalysators bei einer Reaktion die Aktivierungsenergie dieser Reaktion. Dementsprechend senkt das Vorhandensein des Boudouard-Katalysators Ca²⁺ in Briketts die Aktivierungsenergie für alle kohlenstoffhaltigen Materialien. Sowohl bei den Briketts mit und ohne Katalysator war die Aktivierungsenergie

von der Oberfläche des kohlenstoffhaltigen Materials abhängig. Briketts mit Graphit, welche die geringste Oberfläche aufweisen, hatten die höchste Aktivierungsenergie. Währenddessen Briketts mit Char, welche eine hohe Oberfläche besitzen, die geringste Aktivierungsenergie aufweisen. [51]

Die Ergebnisse von Moon J. et al. [51] weisen auf eine Abhängigkeit der Oberfläche auf die Reaktionsgeschwindigkeit hin, diese ist jedoch bei hohen Temperaturen von 1200 [°C] wesentlich vermindert. Dies verdeutlicht, die Steuerung der Reduktion von FeO durch die Boudouard-Reaktion, trotz Verwendung von Char als kohlenstoffhaltigem Material. [51]

Zusammenfassend liefern die Untersuchungen von Moon J. et al. [51] folgende Schlussfolgerungen [51]:

- Die Boudouard Reaktion zeigt eine fast vollständige Kontrolle für Briketts mit kohlenstoffhaltigen Material mit einer geringen Oberfläche wie Graphit und Koks bei moderaten Temperaturen (1000 [°C]).
- Mit steigender Temperatur steigt die Reaktionsgeschwindigkeit der Boudouard-Reaktion und die Reaktionslimitierung sinkt damit.
- Dies kann durch kohlenstoffhaltiges Material mit einer größeren spezifischen Oberfläche gesteigert werden.
- Die Zugabe eines Katalysators der Boudouard-Reaktion verringert zusätzlich die Kontrolle der Boudouard-Reaktion auf die karbothermische Reaktion.
- Alle diese Effekte helfen die Kontrolle der Boudouard-Reaktion über die karbothermische Reaktion zu verringern. Durch die Kombination all dieser Maßnahmen (hohe Temperatur, Katalysator, große Oberfläche des kohlenstoffhaltigen Materials) gelingt es jedoch nicht die Boudouard-Reaktion als geschwindigkeitskontrollierende Reaktion zu eliminieren.

Einfluss von MnO auf isotherme Reduktionseigenschaften von Fe₂O₃ mit festem Kohlenstoff

Die Untersuchungen von Abdel Halim K. S. et al. [71] ergeben, dass die Reduktionsrate mit der Temperatur steigt und bei Anwesenheit von MnO abnimmt. Die Versuche wurde bei Reduktionstemperaturen von 800-900 [°C] unter Verwendung einer Argon-Atmosphäre bei reinen Fe₂O₃/Kohlenstoff-Mischung und Mischungen dotiert mit 2 % MnO durchgeführt. Dieses Verhalten kann auf die Bildung von dichtem metallischem Eisen und kaum reduzierbarer Phasen, welche sich erst bei höheren Temperaturen reduzieren lassen, zurückgeführt werden. Das Vorhandensein von MnO in den Eisenoxidmischungen verringert

die Reduktionsrate aufgrund von inneren mikrostrukturellen Änderungen, welche während der Reduktion auftreten. [71]

Die Variationen der Gaszusammensetzung von CO und CO₂ im produzierten Gas wurden zur Klärung der Kinetik und den Mechanismen der Reduktion mit festem Kohlenstoff herangezogen. Die Reaktion verläuft schrittweise, wobei die Reduktionsreaktion über den Gas-Feststoff Reduktionsmechanismus abläuft und dabei die Boudouard-Reaktion als reaktionssteuernder Schritt auftritt. Die kalkulierten Werte der Aktivierungsenergie weisen darauf hin, dass die Festkörperdiffusion eine signifikante Rolle im Reduktionsprozess einnimmt. [71]

Einfluss von NiO auf die karbothermische Reduktionskinetik von Fe₂O₃/NiO Gemischen

Aus der Arbeit von Abdel Halim K. S. et al. [72] geht hervor, dass bei relativ geringen Temperaturen (800 [°C]), Gemische mit reinem Eisenoxid und jene die mit NiO dotiert sind, keinen vollständigen Gewichtsverlust (91 % beziehungsweise 93 %) erreichten. Dies lässt sich auf die Bildung von dichten metallischen Schichten und der kinetischen Hemmung der Festkörperreduktion von Wüstit (FeO) bei geringen Reduktionstemperaturen zurückführen. Die Anwesenheit der Wüstit-Phase wurde durch XRD-Analysen bestätigt, wo neben FeO auch metallisches Eisen detektiert wurde. Die karbothermische Reduktion von Wüstit kann bei isothermen Bedingungen erst bei Temperaturen >900 [°C] vollständig ablaufen. [71, 72]

Sowohl eine steigende Reduktionstemperatur als auch die Erhöhung des NiO-Gehaltes steigern die Reduktionsrate des Eisenoxids. Die Anwesenheit von NiO in Eisenoxid-Gemischen beeinflusst stark die morphologische Struktur von den reduzierten Proben und war immer mit einem Schwellungsphänomen der Eisenoxidpartikel verbunden. Der Autor kommt zum Ergebnis, dass der Reduktionsprozess über den gasförmigen Reduktionsmechanismus (indirekte Reduktion) und die geschwindigkeitsbestimmende Boudouard-Reaktion abläuft und dies insbesondere bei niedrigeren Temperaturen. Die berechneten Werte der Aktivierungsenergie zeigen, dass die Festkörperreaktion einen Einfluss auf den Reduktionsprozess ausübt. Der reaktionssteuernde Mechanismus ist abhängig von der Temperatur bzw. dem Reduktionfortschritt. [72]

3.4.6.2 Einflussfaktoren auf die Reduktion beim Sintern von Kohlenstoffstahl

Die Reduktion von mit Oxiden bedeckten Pulverteilchen ist einen wichtiger Prozess beim Sintern von Metallen und eine Voraussetzung zur Bildung von Sinterkontakten zwischen den pulvermetallurgischen Partikeln. Momeni M. et al. [74] untersuchen mittels Massenspektrometrie (MS) unter Schutzgasatmosphäre (N₂) die Entgasung und

Reduktionsphänomene, welche beim Sintern von einfachen Kohlenstoffstählen auftreten. Diese Sinterprodukte wurden aus Eisenschwammpulvern sowie Pulvern aus der Metallverdüsung hergestellt. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass sich der Großteil des CO_2 während der karbothermischen Reduktion aus Oberflächenoxiden im moderaten Temperaturbereich (<800 $^{\circ}\text{C}$) bildet. Bei Temperaturen größer 600 $^{\circ}\text{C}$ entsteht als Hauptprodukt der karbothermischen Reduktion CO und nicht CO_2 , aber das erstgenannte konnte von den Autoren nicht durch MS in einer N_2 -Atmosphäre detektiert werden. Bedingt durch die Stickstoffatmosphäre ist CO (m28) überlagert von dem m28-Signal von N_2 . Der gewählte Ansatz der Autoren verwendet m12 (C) und/oder m16 (O) als Indikatoren für CO . [74]

Beim Sintern unter Vakuum oder in einer inerten Atmosphäre, wie trockenem Stickstoff, wirkt Kohlenstoff als Reduktionsmittel auf oxidischen Oberflächen des Metallpulvers, was zur Bildung von CO_2 , aber weitestgehend zu CO führt, was ebenfalls ein Aufkohlungsgas für eine eisenhaltige Matrix darstellt. Damit erweist sich der Kohlenstofftransport über die Gasphase als ein paralleler Prozess für die Aufkohlung zur direkten Festkörperdiffusion von Kohlenstoff in die Eisenmatrix [75]. Dautzenberger H. et al. [76] bewerteten, dass die Lösung von Kohlenstoff, beigemischt durch Graphit, in die Eisenmatrix während des Sinterns nicht wie meistens angenommen auf einer Umwandlung vom Graphite in CO zurückgeht, sondern als direkter Festkörperdiffusionsprozess abläuft. [74]

In unlegiertem Kohlenstoffstahl entsteht bei niedrigen Temperaturen ein Massenverlust über einen ziemlich breiten Temperaturbereich, in Übereinstimmung mit einem Druckanstieg im Dilatometer. Des Weiteren existiert eine sehr ausgeprägte Massenverlustrate/Druckspitze innerhalb eines kleinen Temperaturintervalls bei etwa 700 $^{\circ}\text{C}$, nahe der α - γ -Umwandlung. Ein weniger ausgeprägter, aber in Summe größerer Massenverlust tritt zeitgleich mit einer breiten Druckspitze im Dilatometer zwischen 950 - 1100 $^{\circ}\text{C}$ auf. [74, 77]

Aus thermodynamischer Sichtweise erfolgt die Reduktion von festem Eisenoxid (FeO) durch ein gasförmiges Reduktionsmittel oder festem Kohlenstoff ($a_{\text{C}}=1$) durch karbothermische Reduktion. [74, 78]

Für unlegierte Stähle zeigen Untersuchungen, dass in inerten Atmosphäre vorzugsweise drei Temperaturbereiche existieren innerhalb deren sich Gas bildet, womit auch ein Gewichtsverlust verbunden ist. Das erste Intervall liegt zwischen 50 und etwa 500 $^{\circ}\text{C}$, wo die Desorption von Wasser oder der Zersetzung von Hydroxiden abläuft. m18- H_2O wird an zwei Maxima bei 150 $^{\circ}\text{C}$ und 450 $^{\circ}\text{C}$ erkannt. Im selben Bereich lässt sich auch m44- CO_2 detektieren, mit einem ausgeprägtem Maximum bei 350 - 400 $^{\circ}\text{C}$, was der karbothermischen Reduktionsreaktion entspricht. Der letzteren Effekte können zum Beispiel durch ein

Wachsentfernungsverfahren eliminiert werden. [79] Werden jedoch entwachste/vorgesinterte Proben für eine gewisse Zeit an Luft gelagert und dann gesintert, neigt der Entgasungspeak zum Wiederauftauchen, bedingt dadurch, dass nur die Niedertemperatur-Oxide durch Feuchtigkeitsaufnahme beeinflusst sind [80]. Dies weist auf eine Aufnahme von Sauerstoff und Feuchtigkeit aus der Umgebung hin [81]. [74]

Das zweite Temperaturintervall erscheint ziemlich schmal und liegt zwischen 680 und 750 [°C], jedoch tritt hier ein sehr starker Massenverlust auf, verbunden mit der Massenzahl 28. Theoretisch könnte es sich entweder um N₂ oder CO handeln, jedoch zeigt sich eine starke Beziehung zwischen dem Graph m₂₈ und m₁₂ (Kohlenstoff), aber nicht für m₁₄ (atomarer Stickstoff) [81]. Daraus kann geschlossen werden, dass dieser Peak die CO-Bildung symbolisiert. Ein dritter, eher geringer ausgeprägter Peak, der jedoch insgesamt zu einem größeren Massenverlust als die anderen Peaks führt, findet sich in einem Temperaturbereich zwischen 950-1100 [°C] und besteht ebenfalls hauptsächlich aus CO [83]. Baracconi P. et al. [84] entdeckten eine erhöhte Oxiddicke von etwa 4 bis 30 [nm] verglichen mit einer steigenden Partikelgröße zwischen 25 bis 200 [µm]. Der Peak bei 700 [°C] sollte bedingt durch die aus feinerem Pulver vorbereitete Presslinge stärker ausgeprägt sein. Der übliche Peak bei 950-1100 [°C] sollte wahrscheinlich kleiner und wenigstens leicht verschoben zu geringeren Temperaturen auftreten, dies bestätigte Kremel S. et al. in seiner Arbeit [85]. [74]

Der ausgeprägte m₄₄ Peak im Bereich zwischen 300-400 [°C], ohne einem m₁₂ Peak, befindet sich im Einklang mit dem Boudouard-Gleichgewicht, welche bei niedrigen Temperaturen CO₂ stark begünstigt und CO bei höheren. Daher tritt eine Kohlenstoffauflösung nicht bei Temperaturen unter zumindest 800 [°C] auf [86, 87]. Die gefundenen Entgasungsphänomene bei 250-400 [°C] und bei 700 [°C] begründen sich durch Reaktionen mit dem beigemengten Graphit. [74]

Die Begründung für die Veränderung des dritten Peaks verglichen mit dem zweiten könnte in der Reduktion der Oxide liegen. Da zur Reduzierung der inneren Oxide, welche wie angegeben der verantwortliche Prozess für das dritte Entgasungsmaximum ist, eher die Diffusion des Sauerstoffes aus dem Partikelkern den limitierenden Prozess darstellt. Anfangs war es nicht ganz nachvollziehbar, warum die karbothermische Reduktion von Oxiden in zwei unterschiedlichen Temperaturintervallen auftritt. Die niedrigen Temperatur-Peaks wurden den Verdampfungs- und Zerfallsprozessen zugeschrieben. Die einzige vernünftige Erklärung war, dass der Sauerstoff den Ursprung in zwei verschiedenen Quellen hat. Das heißt die Reduktion bei etwa 700 [°C] beinhaltet den Oberflächensauerstoff und der Prozess bei höheren Temperaturen reagiert mit dem Sauerstoff im Pulver. [74]

Der Reduktionsprozess verläuft verschieden, je nachdem ob die Basis des Stahls aus einer wasserverdünnten Güte beziehungsweise einer Eisenschwamm-Güte besteht. Bei wasserzerstäubten Güten entsteht eine weitere CO-Bildung zwischen 900-1100 [°C], mit einem weniger deutlichen Peak als bei 700 [°C], jedoch mit einem höheren Gesamtmasseverlust. Im Falle des Eisenschwamm-Pulvers können verschiedene Gewichtsverluste beobachtet werden. Wobei das Maximum des Gewichtsverlustes bei 700 [°C] im gleichen Bereich liegt, wie das zerstäubte Eisenpulver. Jedoch bei höheren Temperaturen ließ sich ein kontinuierlicher Massenverlust aufzeichnen, der selbst bei 1250 [°C] nicht endete. Dies weist auf eine progressive Reduktion der inneren Oxide bis zu recht hohen Temperaturen hin, weil Eisenschwamm eine innere Porosität der Partikel aufweist. Auch der Sauerstoffgehalt erweist sich als signifikant höher als jener der verdünnten Pulvergüte. [74]

Daher kann abgeschätzt werden, dass für Eisenschwamm das Verhältnis zwischen Oberflächensauerstoff und innerem Sauerstoff sich zu letzterem verschiebt. Dies sollte in einer stärker ausgeprägten Reduktion bei höheren Temperaturen resultieren, könnte sich jedoch auch durch einen möglichen Effekt des höheren Mangangehaltes in der Eisenschwammpulvergüte ergeben. [88, 89]

4 Versuche im Vorfeld zu dieser Arbeit

Im Vorfeld zu dieser Arbeit wurden Versuche von der Studiengesellschaft für Eisenerzaufbereitung SGA Liebenburg, vom Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie der Montanuniversität Leoben und von der Firma Saarstahl AG durchgeführt. In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse zusammenfassend dargestellt.

4.1 Versuche der SGA-Liebenburg

Die Versuche aus Liebenburg liefern anschauliche Ergebnisse. Um jedoch schlüssigere Aussagen des auftretenden Verhaltens des HBI's tätigen zu können, erfordert dies weitere Versuche. Begründen lässt sich dies dadurch, dass wie aus **Abbildung 4-1** hervorgeht beispielsweise im ersten Versuch der SGA eine Änderung des N_2 -Stromes während des Experiments erfolgt. Durch diese Modifikation ändern sich zwangsweise verknüpfte Parameter wie der Differenzdruck und die prozentuellen Ergebnisse der CO- und CO_2 -Messung. Um die Hintergründe der auftretenden Phänomene zu ergründen und besser zu verstehen, werden die Parameter der Versuche dieser Arbeit möglichst konstant gehalten.

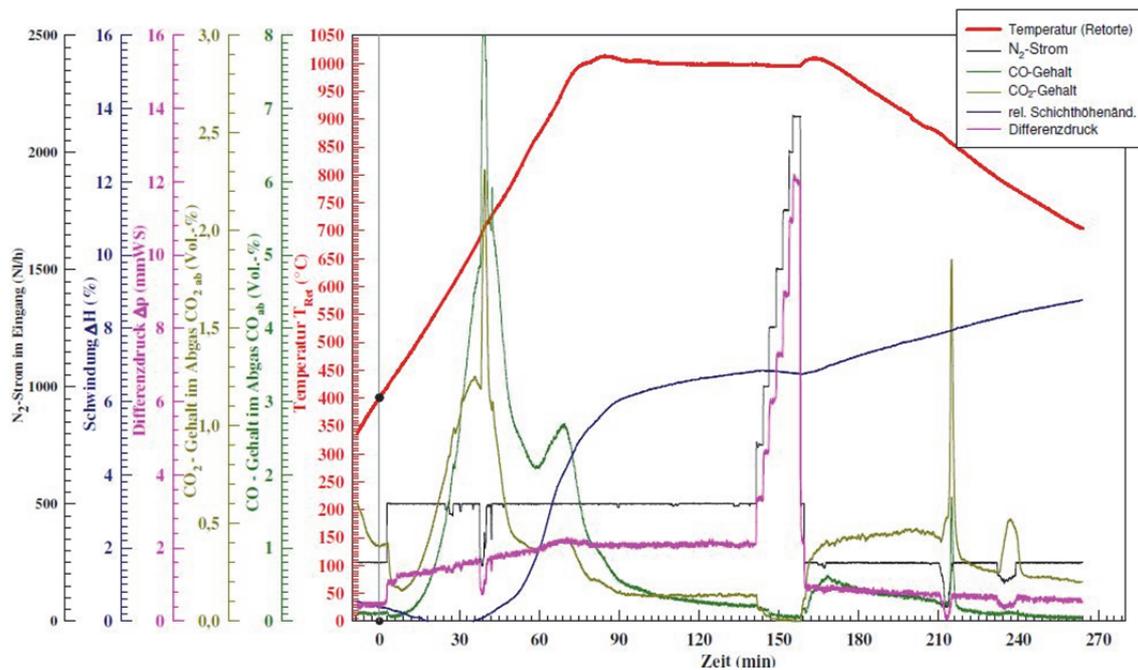


Abbildung 4-1: Erster Versuch der SGA-Liebenburg

Aus den Experimenten in Liebenburg wurde der zweite Versuch als Referenz zu den nachstehend Ergebnissen dieser Arbeit herangezogen, da bei diesem Versuche der N_2 -Strom konstant gehalten wurden. Die Ergebnisse dazu sind in **Abbildung 4-2** dargestellt und diese korrelieren mit jenen der Montanuniversität.

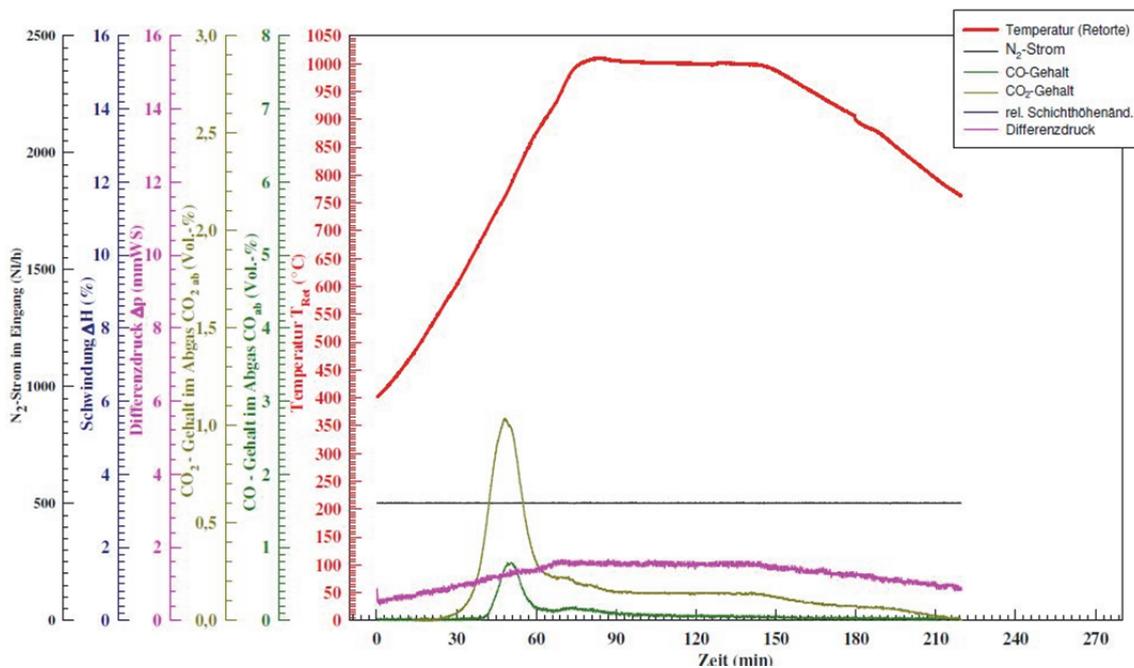


Abbildung 4-2: Zweiter Versuch der SGA-Liebenburg

4.1 Versuche der Montanuniversität Leoben (MUL)

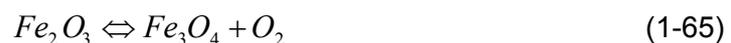
Die Versuche der MUL, weisen ähnliche Merkmale auf wie die Ergebnisse von SAG.

4.1.1 Aufheizen von HBI unter 50 [l_N/min] N₂ und 850 [°C] Zieltemperatur

Die Konzentration an CO beginnt bei zirka 400 [°C] zu steigen, wobei mit steigender Temperatur bis 740 [°C] ein stetiger Anstieg zu beobachten ist und danach trotz weiterer Erhöhung der Temperatur bzw. Haltens bei 850 [°C] ein kontinuierliches Abfallen stattfindet. [90]

Bei ungefähr 220 [°C] beginnt ein leichter Anstieg der CO₂-Konzentration, der bis zirka 500 [°C] annähernd konstant bleibt, dann leicht abfällt und ab zirka 570 [°C] wieder stark ansteigt. Das Maximum stellt sich gleich wie beim CO-Verlauf bei 740 [°C] ein, danach sinkt trotz weiterer Erhöhung der Temperatur die Konzentration (äquivalent dem CO-Verlauf). [90]

Der Beginn der CO₂-Bildung zwischen 200 [°C] und 300 [°C] lässt sich vermutlich mit einer Oxidschicht begründen, da die Roh-Probe laut chemischer Analyse zirka 1,66 % Fe₂O₃ enthält. Diese Oxidschicht entsteht durch Oxidation/Verwitterung an der Oberfläche des HBI. Auf Grundlage des Richardson-Ellingham-Diagramms (siehe **Abbildung 4-3**) kann davon ausgegangen werden, dass sich dieses Fe₂O₃ bereits beim Aufheizen unter atmosphärischem Druck reduziert. Dies geschieht nach den folgenden Reaktionen (1-65) und (1-66). [90]



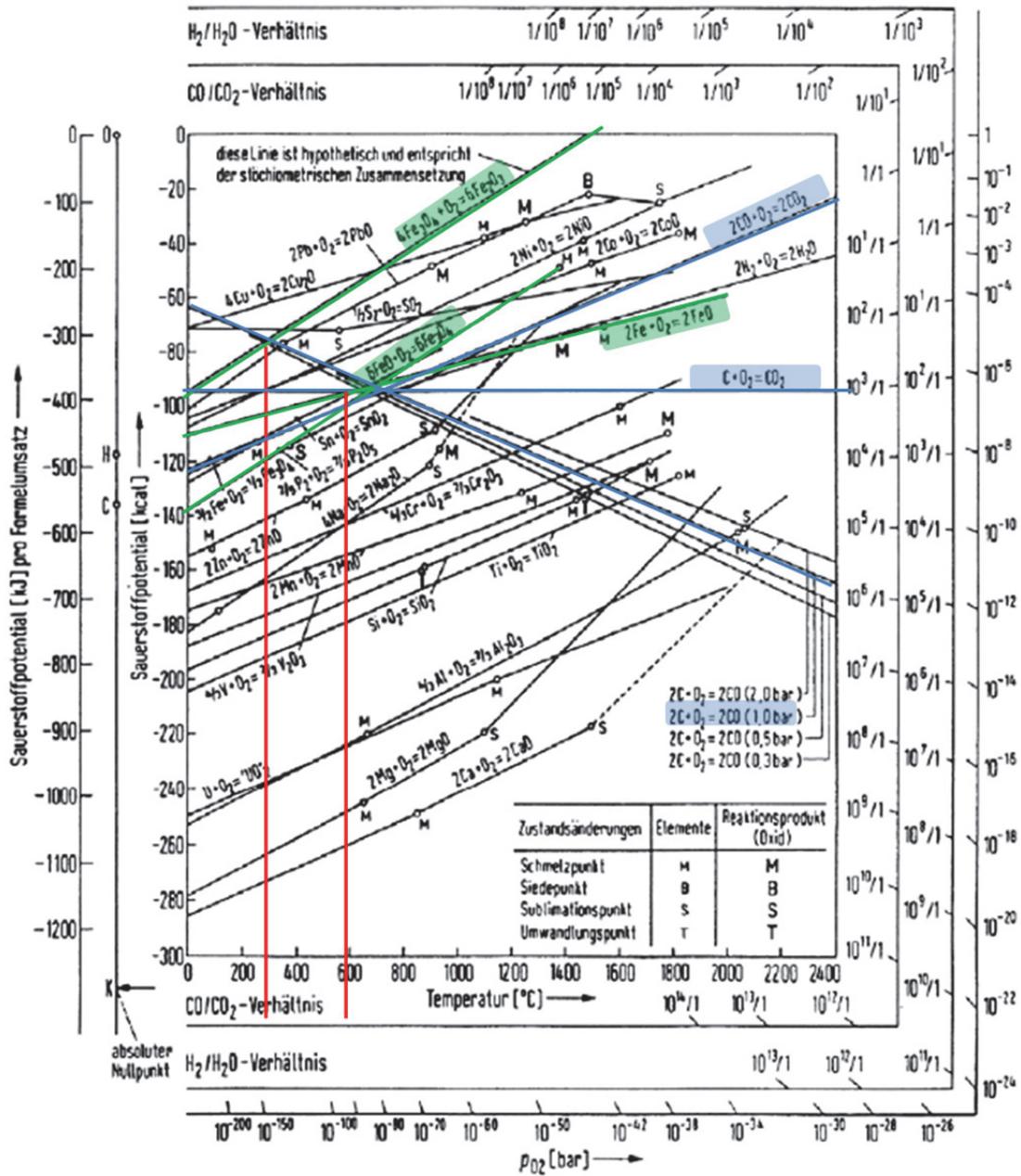


Abbildung 4-3: Richardson-Ellingham-Diagramm

Der freigesetzte Sauerstoff reagiert mit dem freien oder gebundenen Kohlenstoff im Fe_3C zu CO_2 beziehungsweise zu CO , abhängig von der Temperatur und dem $CO+CO_2$ -Partialdruck gemäß dem Boudouard-Gleichgewicht in Gleichung (1-67) (siehe **Abbildung 4-4**). [90]



In den Versuchen entstehen Partialdrücke von CO und CO_2 im Gas unter 0,05 [bar]. Da CO bei Temperaturen < 350 [°C] nicht die stabilere Verbindung ergibt, entsteht hier laut

Boudouard-Linie CO_2 . Bei Temperaturen ab zirka 350 [°C] startet allmählich die Bildung von CO, veranschaulicht durch die CO-Linie in **Abbildung 4-5**. Die geringfügige Verringerung der CO_2 -Konzentration bei ungefähr 500 [°C] lässt sich einerseits durch eine mögliche Beendigung der Fe_2O_3 -Reduktion an der Oberfläche des HBI erklären, andererseits durch eine verstärkte Verschiebung des CO/CO_2 -Gleichgewicht gemäß Boudouard Reaktion in Richtung CO, bedingt durch den Temperaturanstieg. [90]

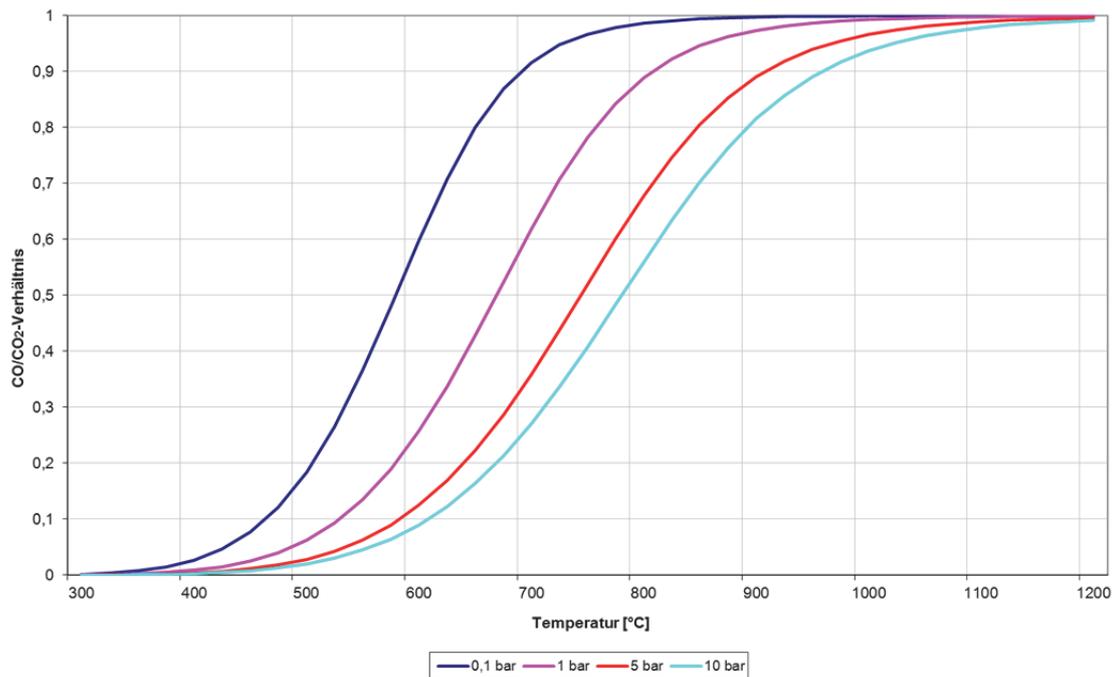


Abbildung 4-4: Boudouard-Gleichgewicht für verschiedene Partialdrücken von CO und CO_2 [90]

Bei weiterem Anstieg der Temperatur passiert bei ca. 570 [°C] ein starkes Ansteigen sowohl der CO- als auch der CO_2 -Konzentration. Dies schließt auf eine Freisetzung eines hohen Anteils an Sauerstoff, der mit dem Kohlenstoff zu CO bzw. CO_2 reagiert. Eine mögliche Erklärung liegt im parallelen Ablaufen folgende chemische Reaktionen ab dieser Temperatur. [90]



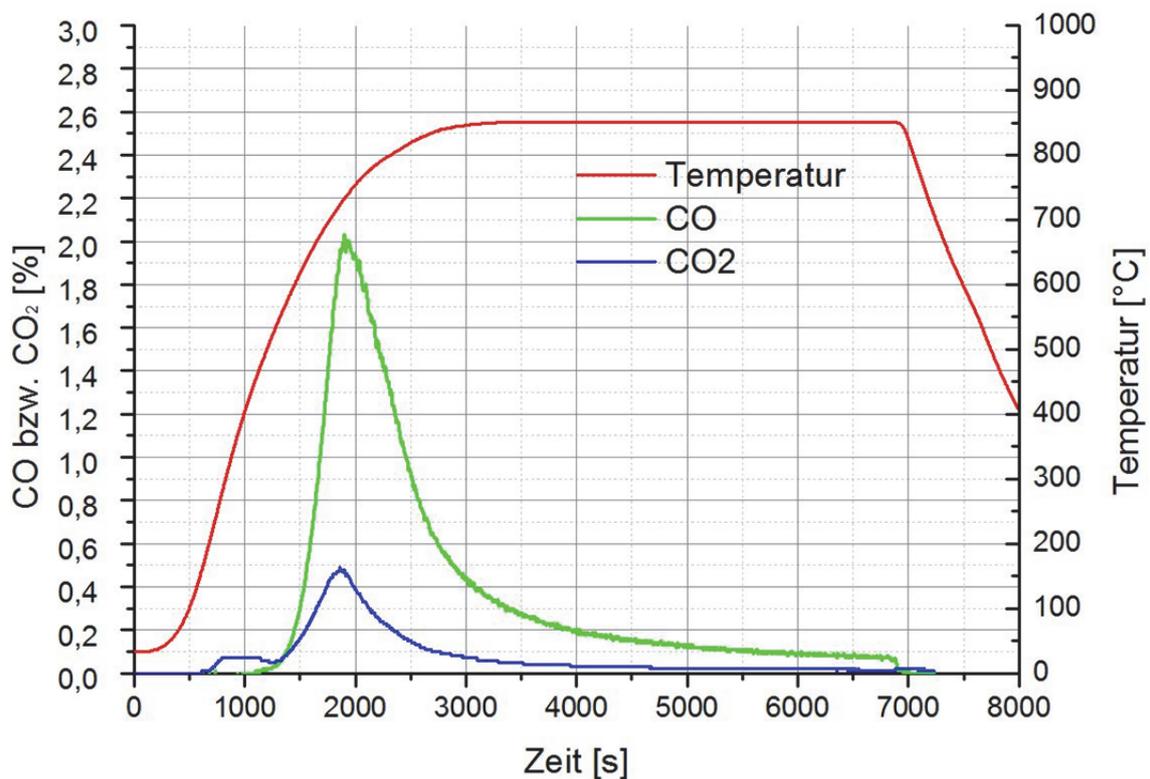


Abbildung 4-5: Erster Versuch an der Wirbelschicht der MUL
50 [l_N/min] N₂, Ziel 850 [°C]

4.1.2 Aufheizen von HBI unter 150 [l_N/min] N₂ und 850 [°C] Zieltemperatur

Der zweite Test untersucht das Aufheizverhalten des HBI unter höherem N₂-Volumenstrom. Dabei kommt, verglichen zu Test 1, die dreifache Menge an N₂ zum Einsatz, sprich 150 [l_N/min]. Die Aufheiz-Endtemperatur liegt erneut bei 850 [°C]. Zusätzlich wird untersucht, ob eine abermalige CO- bzw. CO₂-Bildung auftritt, wenn nach dem Abkühlen erneut ein Aufheizen auf 850 [°C] erfolgt. [90]

Dieser Versuch erfordert aufgrund der höheren Stickstoffmenge eine Erhöhung der Einwaage an HBI von 1985 [g] auf 4973 [g], um im Messbereich des Gasanalyse-Gerätes zu liegen. Der Aufheizvorgang von Raumtemperatur auf 850 [°C] dauerte wie bei Test 1 wiederum 55 Minuten mit anschließender Haltezeit von 60 Minuten. Danach wurde mit 250 [l_N/min] N₂ abgekühlt, wiederum 55 Minuten auf 850 [°C] aufgeheizt und anschließend bis zu einer Probenraum-Temperatur von 27 [°C] abgekühlt. [90]

Analog zu Test 1 lief auch bei Test 2 (**Abbildung 4-6**) wiederum eine CO₂-Bildung bei ungefähr 220 [°C] ab, die bei zirka 500 [°C] abfällt und ab zirka 570 [°C] stark ansteigt. Analog verläuft die CO-Konzentration wie bei Test 1 mit einem beginnenden Anstieg bei ungefähr 400 [°C], die bei steigender Temperatur bis zirka 750 [°C] stetig ansteigt und

danach trotz weiterer Erhöhung der Temperatur beziehungsweise Haltens bei 850 [°C] wieder kontinuierlich abfällt. Auch die Konzentrations-Maxima der beiden Verläufe liegen erneut bei den gleichen Temperaturen. Bei nochmaligem Aufheizen auf 850 [°C] entsteht keine nennenswerte CO- und CO₂-Bildung. [90]

Damit lassen sich die zeitlichen CO- und CO₂- Verläufe aus Test 1 und Test 2 vergleichen. Die theoretischen Hintergründe wurden bereits bei Test 1 (Kapitel 4.1.1) behandelt. [90]

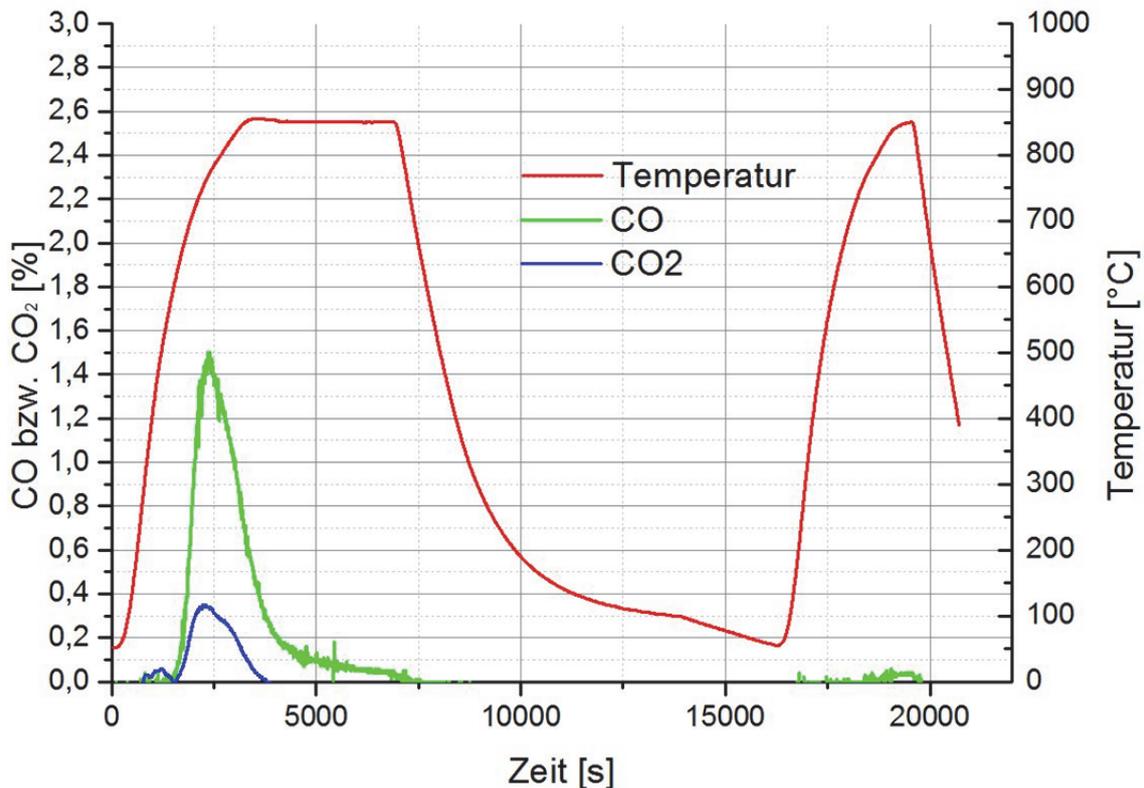


Abbildung 4-6: Zweiter Versuch an der Wirbelschicht der MUL
150 [l_N/min] N₂, Ziel 850 [°C]

4.1.3 Aufheizen von HBI unter 50 [l_N/min] N₂ unter kontinuierlicher Steigerung der Temperatur von 400 [°C] auf 850 [°C] in 30 [°C]-Schritten

Der Unterschied zu Test 1 und 2 liegt in der nicht kontinuierlichen Erhöhung der Temperatur im dritten Test. Ab 400 [°C] erfolgt hier eine Steigerung der Temperatur in 30 [°C]-Schritten mit jeweils einer Haltezeit von 20 Minuten. Zieltemperatur ist wiederum 850 [°C]. [90]

Hintergrund für diese schrittweise Erhöhung ist eine Evaluierung, bei welchen Temperaturen die CO- und CO₂- Reaktionen beginnen bzw. sich ändern, um hier eine exaktere Aussage der aus den Tests 1 und 2 ermittelten Ergebnisse zu erlangen. Des

Weiteren soll dieser Verlauf die Evaluierung ermöglichen, ob die Reaktionen, wenn sie einmal begonnen haben, kontinuierlich ablaufen oder ob eine Abhängigkeit von der Temperatur durch die chemische Kinetik oder den Diffusionstransport vorliegt. [90]

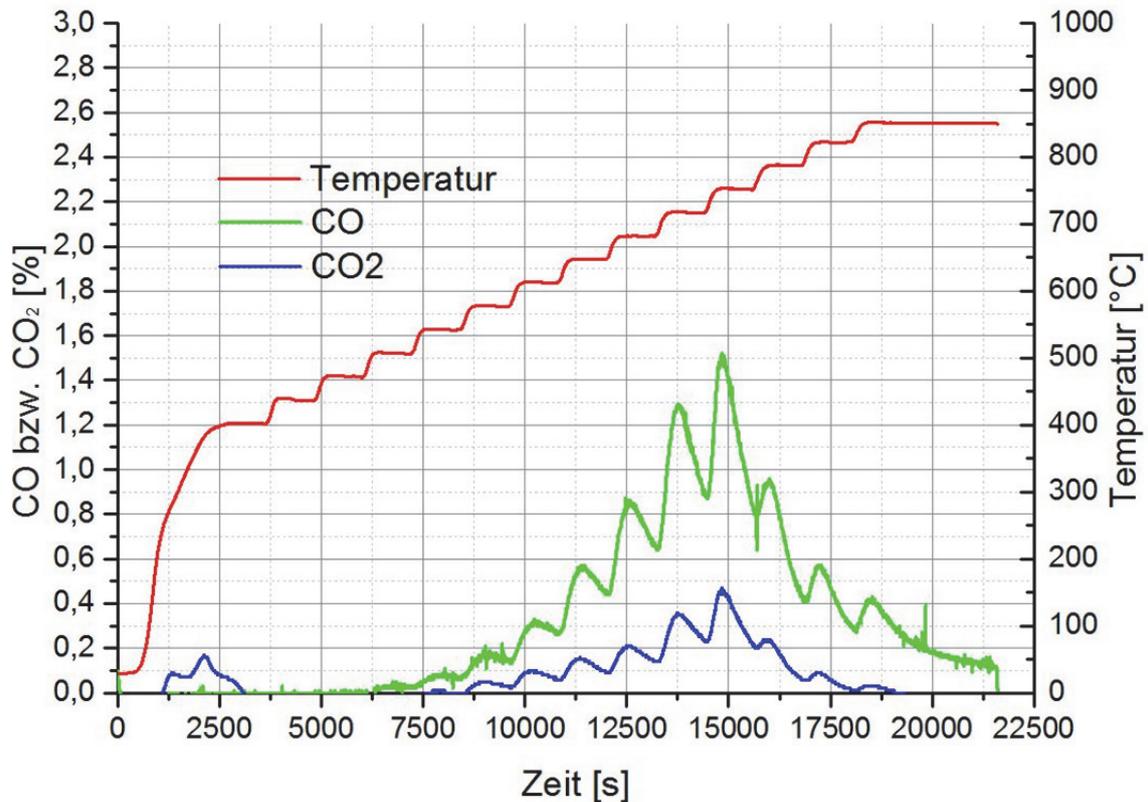


Abbildung 4-7: Dritter Versuch an der Wirbelschicht der MUL

Im Unterschied zu den vorhergehenden Tests startet die CO₂-Bildung bei ungefähr 150 [°C], sinkt bei zirka 400 [°C] wieder ab und steigt erneut bei ungefähr 500 [°C] (siehe **Abbildung 4-7**). Die CO-Bildung beginnt bei zirka 500 [°C]. Der weitere Verlauf der CO- und CO₂-Konzentrationen weist eine interessante Entwicklung auf. Beim jeweiligen Erhöhen und Halten der Temperaturstufen steigen die Konzentrationen an und fallen wieder ab, was auf einen durch Diffusionstransport kontrollierten Reaktionsablauf hindeutet. [90]

Bei Erhöhung der Temperatur steigen auch die absoluten Konzentrationen bis zu einem Maximum bei zirka 750 [°C] und sinken, wie bei Test 1 und 2, wieder ab. Dies deutet auf die Temperaturabhängigkeit der Reaktionen zur CO- und CO₂-Bildung bzw. einen nicht-kontinuierlichen Ablauf hin. [90]

4.2 Versuche der Firma Saarstahl AG

In den nachfolgenden Unterpunkten steht die Erläuterung beziehungsweise die Interpretation der Versuche, welche in Völklingen bei der Firma Saarstahl AG erfolgten.

4.2.1 Versuch-01-Saarstahl AG unter 147 [l_N/min] N₂ mit Zieltemperatur 800 [°C]

Die Ergebnisse der Gasanalyse und der dazugehörige Temperaturverlauf des ersten Versuchs illustriert **Abbildung 4-8**. Hierbei erfolgt zuvor ein Aufheizen des Ofen auf eine Temperatur von 500 [°C], gefolgt von einer Haltezeit von zwei Stunden. Erst danach geschieht die Regelung auf die Zieltemperatur, welche in diesem Falle 800 [°C] beträgt. Die Differenz zwischen der Ofentemperatur und der Briketttemperatur liegt zwischen 30-40 [°C]. Dies erfordert eine um diesen Betrag höhere Ofentemperatur, um die Zieltemperatur im Brikett zu erreichen. Die eingesetzte Masse an HBI beträgt 4,7 [kg]. Die Haltezeit umfasst eine Dauer von einer Stunde. In den nachfolgenden Diagrammen ist die Symbolik immer gleich gehalten. Die roten Linien beziehen sich auf die Temperatur und die grüne beziehungsweise die blaue Linie auf die Gasentwicklung.

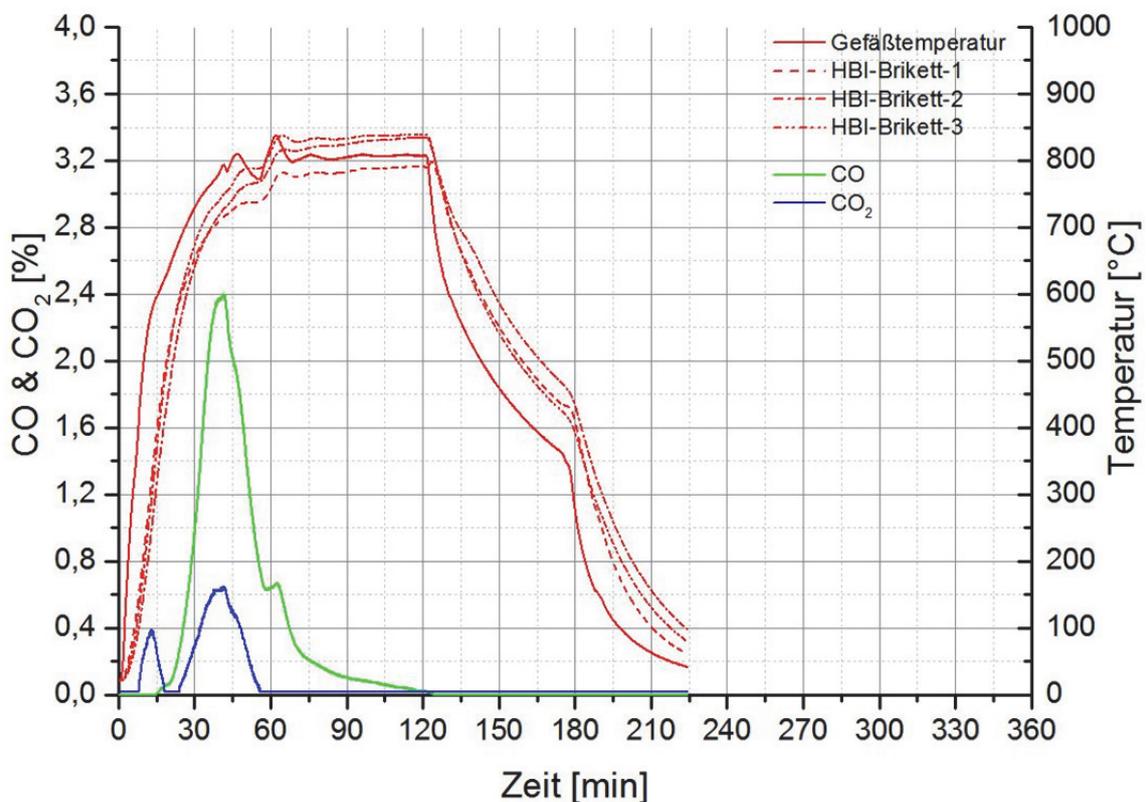


Abbildung 4-8: Gasentwicklung und Temperaturverlauf des Versuchs V-01 mit einem N₂-Strom von 147 [l_N/min] und einer Zieltemperatur von 800 [°C].

Eine genauere Analyse der erhaltenen Ergebnisse liefert, dass das Signal des ersten CO₂-Anstiegs bei Briketttemperaturen von 149 [°C] (Brikett 1), 100,6 [°C] (Brikett 2) und 127,5 [°C] (Brikett 3) liegt. Im Falle des Kohlenmonoxids liegen die Temperaturen des ersten Signals bei 379,5 [°C] (Brikett 1), 301,4 [°C] (Brikett 2) und 351,7 [°C] (Brikett 3). Die Temperaturen der Briketts beim zweiten Anstieg des Kohlendioxids befinden sich im Bereich zwischen 590,8 [°C] (Brikett 1), 553,8 [°C] (Brikett 2) und 596,5 [°C] (Brikett 3). Der maximale Wert der CO-Entwicklung ist 2,399 % und entsteht bei Temperaturen von 716,4 [°C] (Brikett 1), 728 [°C] (Brikett 2) und 749,6 [°C] (Brikett 3). Bei CO₂ liegt das Maximum von 0,65 % bei Temperaturen zwischen 716,4 [°C] (Brikett 1), 728 [°C] (Brikett 2) und 749,6 [°C] (Brikett 3). In diesem Versuch zeigen sich die Maxima der Gasentwicklung bei denselben Temperaturen. Der zweite Anstieg der CO-Linie bei 60 Minuten wird durch die Schwankung der Temperatur verursacht. Bedingt durch die unterschiedlichen Temperaturen der drei Briketts kann nicht eindeutig auf die exakte Reaktionstemperatur geschlossen werden. Weiters sei an dieser Stelle noch zu erwähnen, dass der Messbereich und die Messgenauigkeit der verwendeten Gasanalyse bei CO zwischen 0-3 % (± 1 %) und bei CO₂ zwischen 0-50 % (± 1 %) liegen. Bei den Messwerten der Kohlendioxidmessung beginnt der Startwert erst bei 0,02 % und nicht bei 0 %. Aus diesem Grund sind lediglich qualitative Aussagen über die Ergebnisse möglich. Bei allen Versuchen wurden keine Messungen der Masse des eingesetzten HBI's (vor und nach dem Versuch) durchgeführt. Des Weiteren sind die chemischen Analysen nicht auswertbar, da die Ergebnisse des gesamt Eisen einen nicht korrekten Wert (über 99 Prozent) ergab. Aus den zuvor angeführten Gründen können keine Massenbilanz und kein Vergleich mit den chemischen Analysen erfolgen.

4.2.2 Versuche-02-Saarstahl AG unter 75 [l_N/min] N₂ mit Temperaturermittlung der ersten Gasentwicklung

In diesem Versuch wird der Ofen ebenfalls auf eine Temperatur von 500 [°C] vorgeheizt und für zwei Stunden gehalten. Erst danach erfolgt die Chargierung der Briketts mit einer Masse von 5,1 [kg]. Das Ziel besteht darin die Temperatur zu ermitteln wo sich erstmalig CO bildet. Auf eine Messung des CO₂ wird hierbei verzichtet. Die Haltezeit in diesem Versuch liegt bei ungefähr 160 Minuten (laut Bericht von Saarstahl AG eine Stunde). Die nachstehende **Abbildung 4-9** zeigt, dass das erste Signal der Gasentwicklung bei Briketttemperaturen von 564,3 [°C] (Brikett 1), 562,1 [°C] (Brikett 2) und 551,6 [°C] (Brikett 3) erscheint. Wie schon zuvor angesprochen sind die Gasanalysewerte aufgrund der hohen Messgenauigkeit nur qualitativ zu bewerten. Das Maximum des Kohlenmonoxids liegt bei 0,025 % und bei Temperaturen von 577,8 [°C] (Brikett 1), 576,3 [°C] (Brikett 2) und 569,8

[°C] (Brikett 3). Der Mittelwert aus den Briketttemperaturen der ersten vier CO-Peaks liegt bei 575,6 [°C]. Dieser Wert liegt nahe der Temperatur, ab der Wüstit stabil im Baur-Glaessner-Diagramm erscheint.

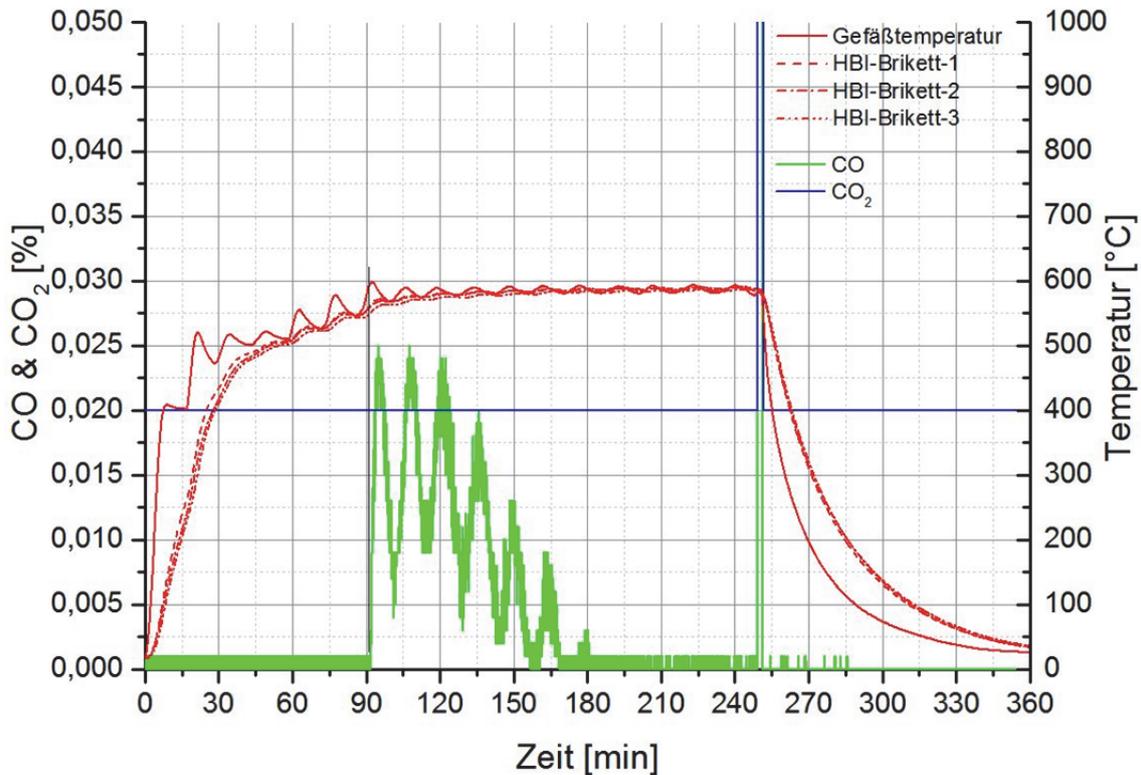


Abbildung 4-9: Gasentwicklung und Temperaturverlauf des Versuchs V-02 mit einem N₂-Strom von 75 [l_N/min].

4.2.3 Versuche-03-Saarstahl AG unter 67 [l_N/min] N₂ mit Zieltemperatur 800 [°C]

Abbildung 4-10 zeigt die Ergebnisse aus dem dritten Versuch in Völklingen. Die Ofenvorheiztemperatur liegt bei 500 [°C] mit einer Haltezeit von einer Stunde. Danach wurde auf 600 [°C] aufgeheizt und noch eine weitere Stunde gehalten. Die Zieltemperatur ist 900 [°C] (laut Saarstahlbericht 800 [°C]) mit einer Haltedauer von 1,5 Stunde (laut Bericht 1 [h]). Den ersten Signalanstieg verzeichnet Kohlenmonoxid (blauer Kreis in Diagramm), dieser liegt bei Briketttemperaturen von 182,9 [°C] (Brikett 1), 172,9 [°C] (Brikett 2) und 138 [°C] (Brikett 3). Ungefähr nach 45 Minuten erscheint auch der erste CO-Anstieg zwischen den Temperaturen 526,2 [°C] (Brikett 1), 525,6 [°C] (Brikett 2) und 507,9 [°C] (Brikett 3). Der zweite Anstieg von Kohlendioxid erfolgt in einem Temperaturbereich von 663,7 [°C] (Brikett 1), 655,1 [°C] (Brikett 2) und 640,2 [°C] (Brikett 3). Bedingt durch den Start der CO₂-Aufnahme bei 0,02 % wird jedoch ein Fehler gemacht, welcher dazu führt das die echte Starttemperatur vermutlich niedriger auffällt als die angegebene. Der zweite

Signalanstieg bei CO liegt im Bereich von 579,2 [°C] (Brikett 1), 579,6 [°C] (Brikett 2) und 575,8 [°C] (Brikett 3). Der Wert des CO₂-Maximum ist 0,55 % und entsteht bei Temperaturen von 725,6 [°C] (Brikett 1), 722,1 [°C] (Brikett 2) und 708,3 [°C] (Brikett 3). Das Maximum von Kohlenmonoxid liegt bei 3,143 %. Jedoch sei zu erwähnen, dass der Messbereich der Gasanalyse überschritten wurde und somit nicht das wahre Maximum gemessen werden konnte. Hierdurch ergeben sich zwei Maxima mit denselben Werten bei unterschiedlichen Zeiten und Temperaturen. Das erste davon liegt bei Temperaturen von 726,9 [°C] (Brikett 1), 726,4 [°C] (Brikett 2) und 713,4 [°C] (Brikett 3) und das zweite bei 758,6 [°C] (Brikett 1), 744,3 [°C] (Brikett 2) und 731,6 [°C] (Brikett 3).

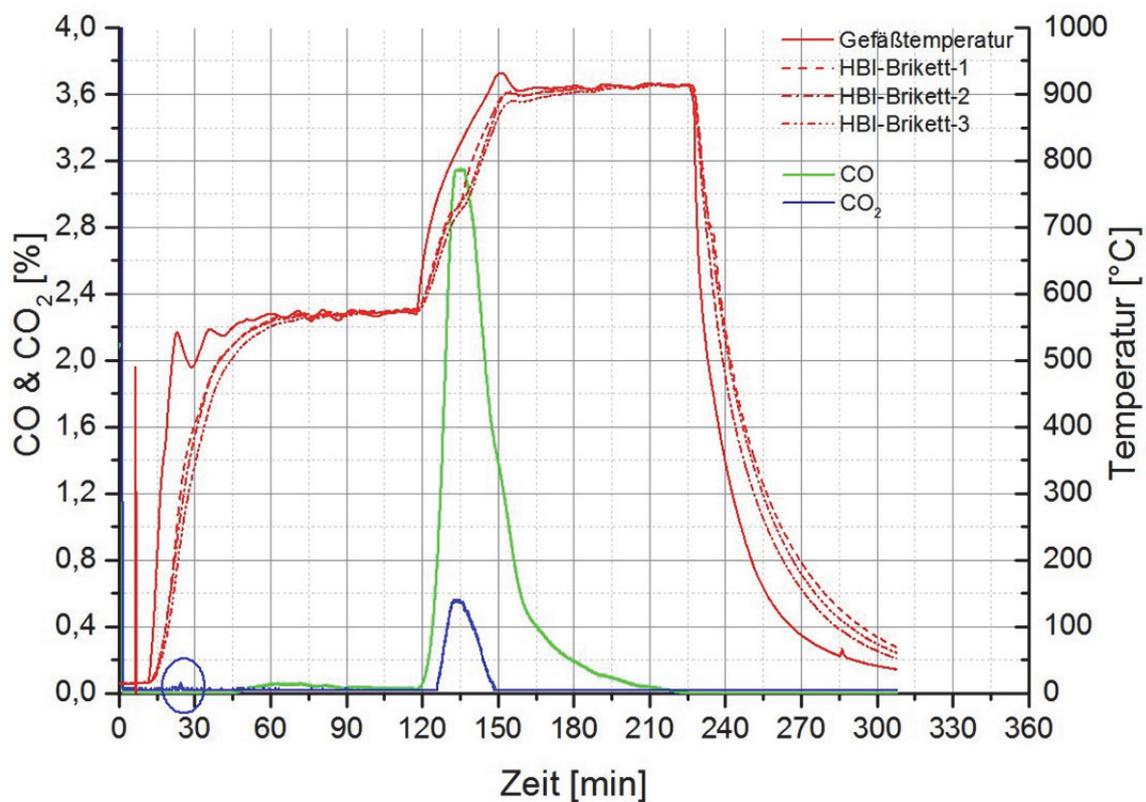


Abbildung 4-10: Gasentwicklung und Temperaturverlauf des Versuchs V-03 mit einem N₂-Strom von 67 [l_N/min] und einer Zieltemperatur von 800 [°C].

4.2.4 Versuche-04-Saarstahl AG unter 72 [l_N/min] N₂ mit Zieltemperatur 900 [°C]

In der nachstehenden **Abbildung 4-11** kann der Versuch erst ab einer Zeit von 90 Minuten gewertet werden, da anscheinend die Temperatursensoren zuvor nicht richtig funktionierten. Die Temperatur des Ofens wird auf 500 [°C] vorgeheizt, dann eine Stunde lang gehalten und anschließend auf 610 [°C] aufgeheizt. Nach dem Erreichen dieser Temperatur werden die Briketts chargiert. Nach der Einstellung einer Briketttemperatur von ungefähr 570 [°C] wird

diese für eine Dauer von einer Stunde lang gehalten. Anschließend erfolgt eine Temperatursteigerung auf eine HBI-Temperatur von 800 [°C] mit erneutem Halten von einer Stunde. Dieser Versuch zeigt schon bei geringen Temperaturen von 102,7 [°C] (Brikett 1), 107,8 [°C] (Brikett 2) und 105,4 [°C] (Brikett 3) das erste Signal einer CO₂-Entwicklung. Der erste Anstieg der CO-Messung erfolgt bei Briketttemperaturen zwischen 167,6 [°C] (Brikett 1), 176 [°C] (Brikett 2) und 176,9 [°C] (Brikett 3). Hierzu sei zu erwähnen, dass dieser Peak sehr klein erscheint. Das zweite Signal des CO₂-Anstiegs entsteht bei 608,8 [°C] (Brikett 1), 614,3 [°C] (Brikett 2) und 603,2 [°C] (Brikett 3). Im Falle von Kohlenmonoxid zeigt sich ein langsamer Anstieg ab 120 Minuten bis 200 Minuten, wo dann der CO-Gehalt rasant zu steigen beginnt. Das zweite Signal von CO erscheint bei Temperaturen von 439,4 [°C] (Brikett 1), 446 [°C] (Brikett 2) und 447,9 [°C] (Brikett 3). Nach einer Versuchszeit von über 300 Minuten zeigt sich ein abruptes Abfallen des Kohlenmonoxids, hier wurde wahrscheinlich die Messung unterbrochen. Die beiden Gasmaxima liegen für Kohlenmonoxid bei 2,897 % und 738,9 [°C] (Brikett 1), 740,3 [°C] (Brikett 2) und 733 [°C] (Brikett 3), bei Kohlendioxid entsteht ein Wert von 0,57 % und Temperaturen von 790,3 [°C] (Brikett 1), 732,7 [°C] (Brikett 2) und 724,6 [°C] (Brikett 3).

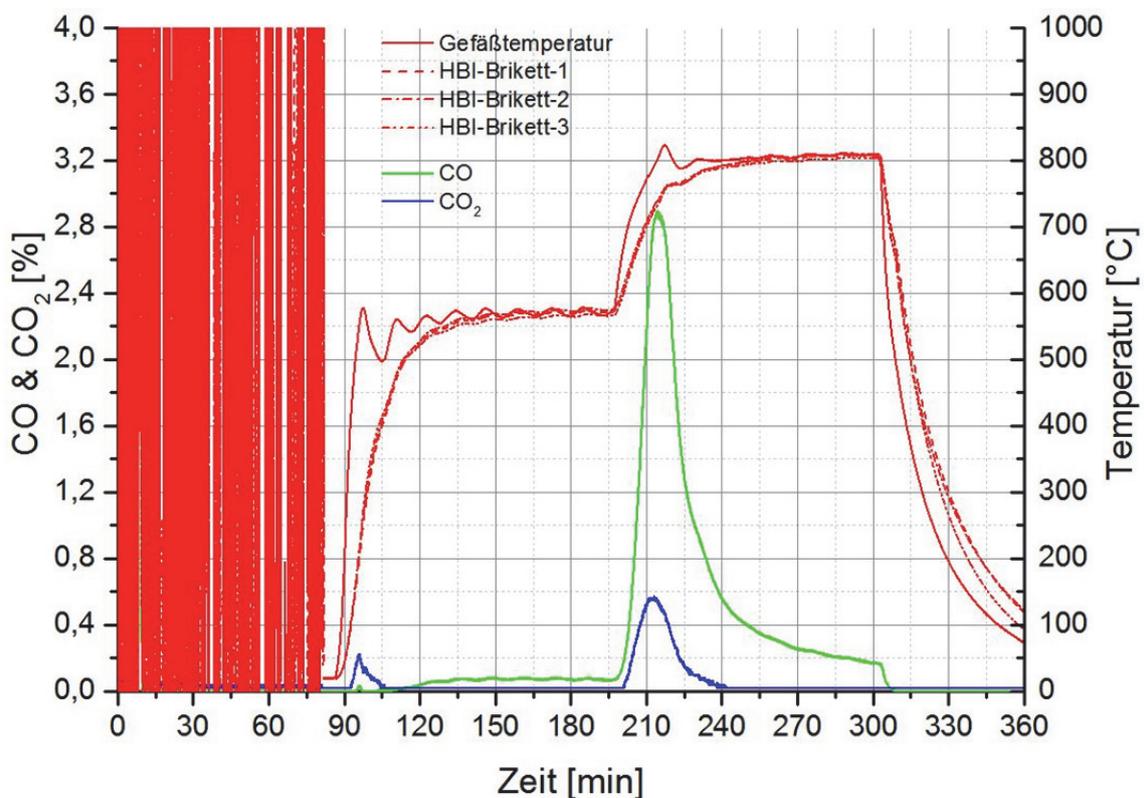


Abbildung 4-11: Gasentwicklung und Temperaturverlauf des Versuchs V-04 mit einem N₂-Strom von 72 [l_N/min] und einer Zieltemperatur von 900 [°C].

4.2.5 Versuche-05-Saarstahl AG unter 180 [l_N/min] N₂ mit Zieltemperatur 700 [°C]

Abbildung 4-12 veranschaulicht die Ergebnisse des fünften Versuchs. Hier wird nur die Gasentwicklung des Kohlenmonoxids gemessen. Die Ofentemperatur steigt von Raumtemperatur auf 610 [°C], gefolgt von einer Stunde halten auf dieser Temperatur und anschließenden Aufheizen des Aggregates auf zirka 730-740 [°C] um die gewünschten 700 [°C] im Brikkett zu erzielen. Die Haltezeit beträgt hier über 2,5 [h]. Die Temperatur des HBI-Brikkett-3 hat keine Aussagekraft, da der Messwert einen großen Unterschied zu den beiden anderen Thermoelementen aufweist. Das erste Erscheinen des CO-Anstiegs passiert bei Brikketttemperaturen von 557,3 [°C] (Brikkett 1), 529,7 [°C] (Brikkett 2) und 465,4 [°C] (Brikkett 3). Das zweite, weitaus stärkere Signal entsteht bei Temperaturen zwischen 604,3 [°C] (Brikkett 1), 576,3 [°C] (Brikkett 2) und 531 [°C] (Brikkett 3). Die beiden nahezu gleich großen CO-Maxima könnten die unterschiedliche HBI-Brikkett-Temperatur erklären. Wobei das erste Maxima der höheren HBI-Brikkett-1-Temperatur zuzuschreiben ist. Der Höchstwert von 0,423 % liegt bei Temperaturen von 696,3 [°C] (Brikkett 1), 672,8 [°C] (Brikkett 2) und 605,5 [°C] (Brikkett 3).

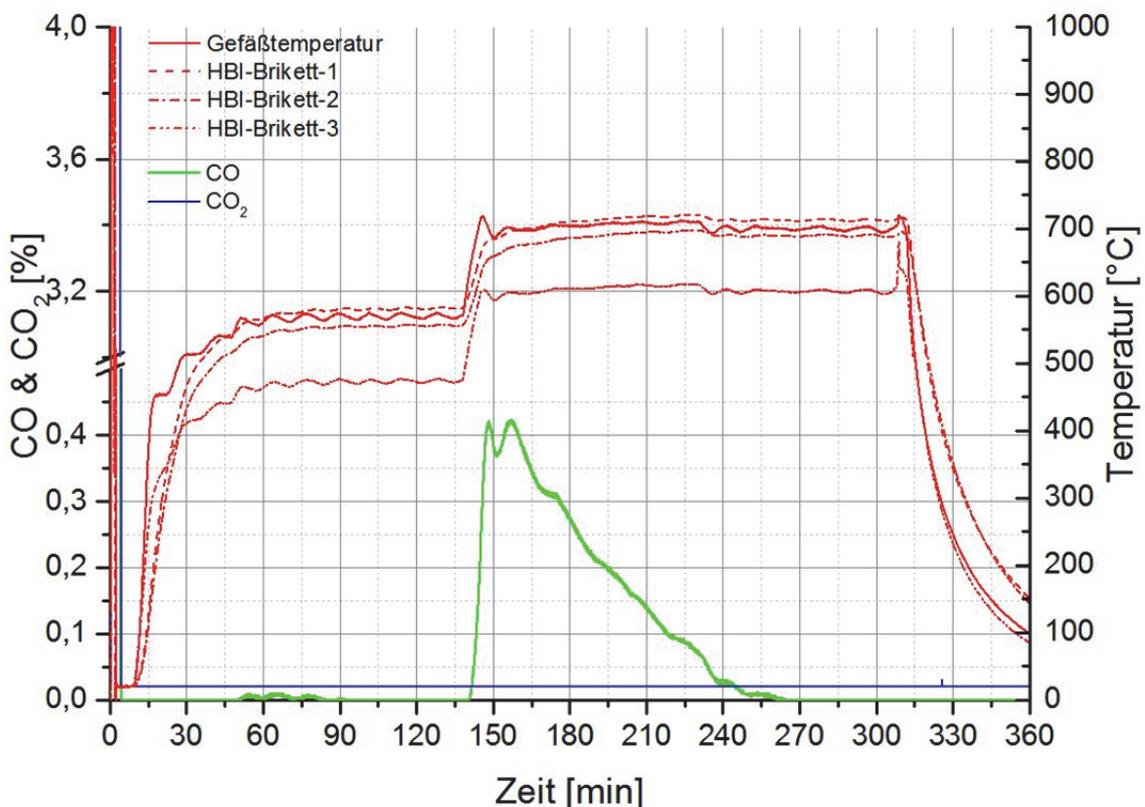


Abbildung 4-12: Gasentwicklung und Temperaturverlauf des Versuchs V-05 mit einem N₂-Strom von 180 [l_N/min] und einer Zieltemperatur von 700 [°C].

4.2.6 Versuche-06-Saarstahl AG unter 177 [l_N/min] N₂ mit Zieltemperatur 730 [°C]

Die nachstehende **Abbildung 4-13** zeigt den Temperaturverlauf und die CO-Gasentwicklung während des Versuchs. Der Ofen wird für eine Dauer von zwei Stunden auf 610 [°C] vorgeheizt. Nach dem Einlegen und Erreichen der Brikketttemperatur von 570 [°C] erfolgt ein Halten von einer Stunde. Anschließend wird die Temperatur auf 730 [°C] (im Brikkett) erhöht und hinterher für eine Stunde gehalten. Dieser Versuch zeigt, dass sich unter einer Temperatur von 570 [°C] kein Kohlenmonoxid bildet. Der erste CO-Signalanstieg passiert bei Temperaturen zwischen 609,4 [°C] (Brikkett 1), 592,6 [°C] (Brikkett 2) und 605,4 [°C] (Brikkett 3). Das Maximum der Gasentwicklung liegt bei einem Wert von 0,985 % und entsteht bei Brikketttemperaturen von 708,5 [°C] (Brikkett 1), 697,8 [°C] (Brikkett 2) und 706,7 [°C] (Brikkett 3). Kleine Peaks während des Absinkens des CO-Gehalts nach dem Maximum entstehen durch die Temperaturdifferenzen zwischen den einzelnen HBI-Briketts.

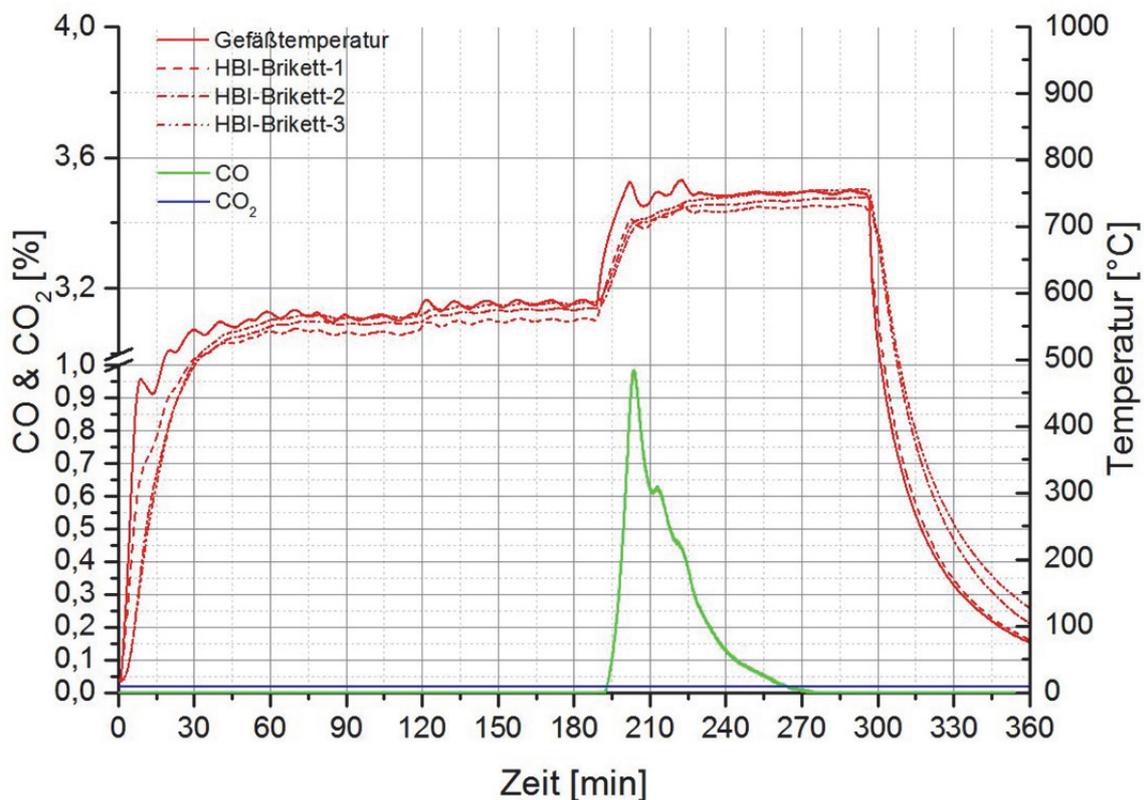


Abbildung 4-13: Gasentwicklung und Temperaturverlauf des Versuchs V-06 einem N₂-Strom von 177 [l_N/min] und mit einer Zieltemperatur von 730 [°C].

4.2.7 Versuche-07-Saarstahl AG unter 180 [l_N/min] N₂ mit Zieltemperatur 800 [°C]

Abbildung 4-14 illustriert die Gasanalyseergebnisse und den dazugehörigen Temperaturverlauf des Gefäßes und der drei Thermoelemente, welche die HBI-Kerntemperatur wiedergeben. Deutlich zu sehen ist die große Differenz zwischen den HBI-Temperaturen. Diese Unterschiede können auf einen Fehler der Thermoelemente hindeuten oder auch durch die Lage der HBI's im Gefäß entstehen. Der Ofen wurde hier auf 600 [°C] vorgewärmt und eine Stunde lang gehalten. Anschließend erfolgt die Temperaturerhöhung auf 870 [°C], wobei sich dadurch eine Briketttemperatur von 830 [°C] ergibt. Die Haltezeit beträgt über 3 [h]. In diesem Versuch sinkt der erste CO₂-Peak nicht wieder auf den Wert Null ab. Die drei hintereinander liegenden und im Gehalt steigenden CO-Maxima entstehen durch die Temperaturunterschiede in den Briketts. Der erste CO₂-Anstieg entsteht bei HBI-Temperaturen von 49,2 [°C] (Brikett 1), 46,8 [°C] (Brikett 2) und 114 [°C] (Brikett 3). Im gleichen Zeitraum erscheint auch der erste CO-Signal-Anstieg im Temperaturbereich von 48,3 [°C] (Brikett 1), 45,9 [°C] (Brikett 2) und 110,2 [°C] (Brikett 3). Das zweite Ansteigen des CO₂-Gehaltes ereignet sich bei 165 [°C] (Brikett 1), 296,8 [°C] (Brikett 2) und 580,6 [°C] (Brikett 3). Im Falle des Kohlenmonoxids erfolgt der zweite Signalanstieg bei Temperaturen zwischen 127,5 [°C] (Brikett 1), 199,7 [°C] (Brikett 2) und 477,8 [°C] (Brikett 3). Das CO₂-Maximum hat einen Gehalt von 0,78 % bei Temperaturen von 343,1 [°C] (Brikett 1), 574,9 [°C] (Brikett 2) und 728,5 [°C] (Brikett 3). Das Maximum von CO weist einen Wert von 2,349 % auf und liegt bei 646,7 [°C] (Brikett 1), 726,4 [°C] (Brikett 2) und 792,7 [°C] (Brikett 3).

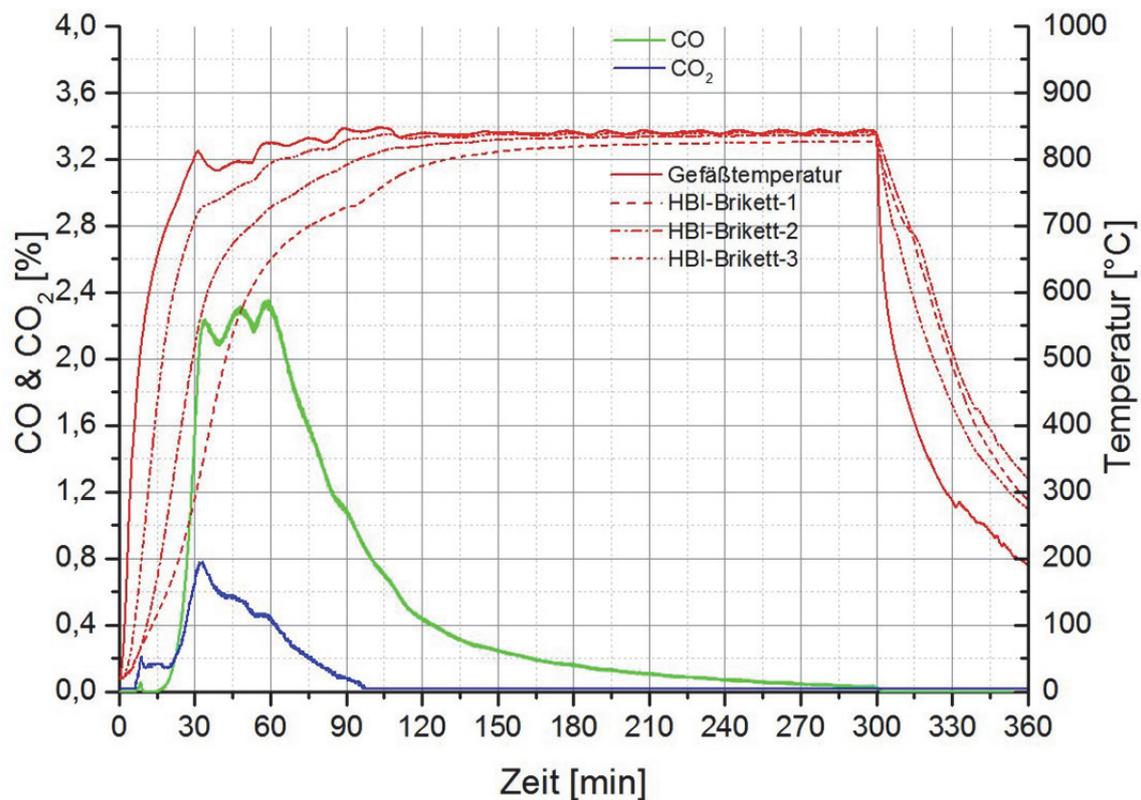


Abbildung 4-14: Gasentwicklung und Temperaturverlauf des Versuchs V-07 einem N_2 -Strom von 180 [l_N/min] und mit einer Zieltemperatur von 800 [$^{\circ}C$].

4.2.8 Versuche-08-Saarstahl AG unter 161 [l_N/min] N_2 mit Zieltemperatur 900-950 [$^{\circ}C$]

In dieser Versuchsdurchführung sind zwei Schüttung aus HBI im Gefäß platziert. Die Temperaturschwankungen des Gefäßes bei 30 Minuten entstehen durch den Ausfall des Brenners. Hier wurde eine dritte Gasmesseinrichtung, mit einem Messbereich von CO von 0 bis 100 % ± 1 % angeschlossen, da die eingesetzte Menge an HBI von 47,1 [kg] höhere CO-Gehalte emittiert als bei den Versuchen zuvor. Die schwarze strichlierte Linie symbolisiert diese Messung. Die erhaltenen Ergebnisse veranschaulicht **Abbildung 4-15**. Auch hier wird der Ofen zuerst auf 600 [$^{\circ}C$] vorheizt und eine Stunde lang gehalten. Anschließend erfolgt die Regelung auf die gewünschte Zieltemperatur zwischen 900-950 [$^{\circ}C$]. Der erste Signalanstieg von Kohlendioxid ereignet sich bei Temperaturen von 47 [$^{\circ}C$] (Schüttung 1) und 41 [$^{\circ}C$] (Schüttung 2). Der erste Anstieg des CO-Signals entsteht bei HBI-Temperaturen zwischen 281,8 [$^{\circ}C$] (Schüttung 1) und 295,6 [$^{\circ}C$] (Schüttung 2). Bei 318,1 [$^{\circ}C$] (Schüttung 1) und 334,8 [$^{\circ}C$] (Schüttung 2) ergibt sich der zweite CO_2 -Anstieg. Das Maximum von Kohlendioxid weist einen Wert von 2 % auf und liegt bei Temperaturen

zwischen 702,1 [°C] (Schüttung 1) und 718 [°C] (Schüttung 2). 9,5 % beträgt das CO-Maximum bei 713,2 [°C] (Schüttung 1) und 729,3 [°C] (Schüttung 2).

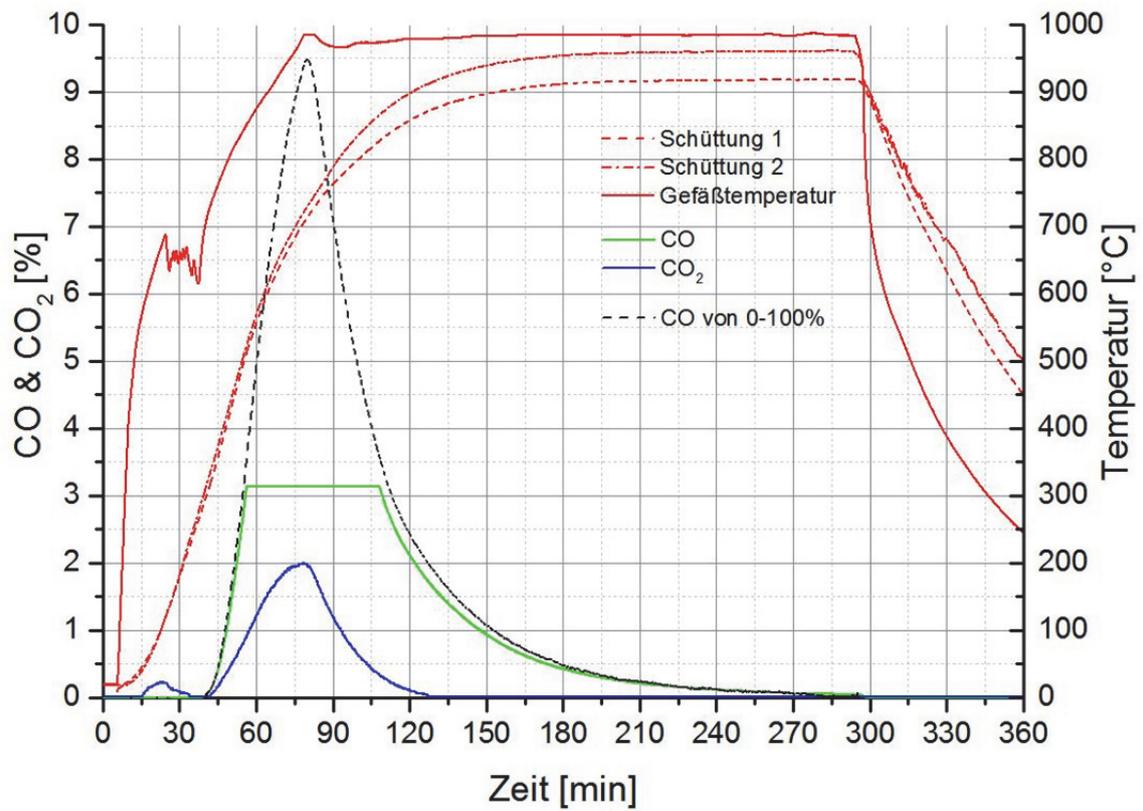


Abbildung 4-15: Gasentwicklung und Temperaturverlauf des Versuchs V-08 einem N₂-Strom von 161 [l_N/min] und mit einer Zieltemperatur von 900-950 [°C].

5 Versuche im Rahmen dieser Arbeit

Die folgenden Unterkapitel beschreiben die Art und Weise der Durchführung der Aufheizversuche die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden.

5.1 Verwendete Aggregate

5.1.1 Siebmaschine

Zur Fraktionierung der Proben für den Versuch und die Korngrößenanalyse der Proben nach dem Versuch wurde die analytische Siebmaschine der Firma Retsch Baureihe AS 200 eingesetzt, dargestellt in **Abbildung 5-1**.



Abbildung 5-1: Vibrationssiebmaschine AS 200® [91].

5.1.2 Vertikal Retortenofen

Der verwendete Ofen für die Aufheizversuche ist ein statisches Reduktionsaggregat und dient normalerweise zur Prüfungen der Reduzierbarkeit von Eisenoxid beinhaltenden Einsatzmaterialien und der Reaktivitätseigenschaften von Koks. Dieser Apparat besteht aus einem elektrisch beheizten senkrechten Ofen mit drei getrennten Heizzonen und einer inneren Reduktionsretorte. Für die Durchführung der Tests kommen Retorten mit Durchmesser von 75, 78 und 125 [mm] zur Anwendung. Mit dem Gasversorgungssystem lassen sich verschiedene Gasgemische aus CO, CO₂, H₂, CH₄ und N₂ realisieren. Zusätzlich erlaubt dieses Aggregat das Einstellen eines zeitlichen Gasprofils, das heißt dass jegliche Änderung der Gaszusammensetzung in definierten Zeitabschnitten möglich ist, um prozessnahe Zustände in dieser Laboranlage zu simulieren. [91]

Folgende Punkte beschreiben die wichtigsten technischen Kenndaten des Aggregats [91]:

- Temperaturbereich bis 1100 (± 10) [°C] zur Bestimmung des Reduktionsverhalten und bis zu 1100 (± 3) [°C] zur Bestimmung der Reaktivität des Koks sind realisierbar (ISO 7992 und 18.894).
- Reduktionstests unter Last: es kann eine Last von 147 (± 2) [kPa] angewandt werden (ISO 11256).
- Der Gasfluss der Reduktionsmittel CO, CO₂, H₂ und H₂O, sowie des Inertgases N₂ kann von 5 bis 100 [l/min] eingestellt werden.
- Die Masse der Proben liegt bei 500 [g] für die 75 [mm] Retorte und 2000 [g] für die 125 [mm] Retorte.

Abbildung 5-2 zeigt das Prozessschema des vertikalen Retortenofens mit der Gaszuführung sowie der Steuerung der Anlage.

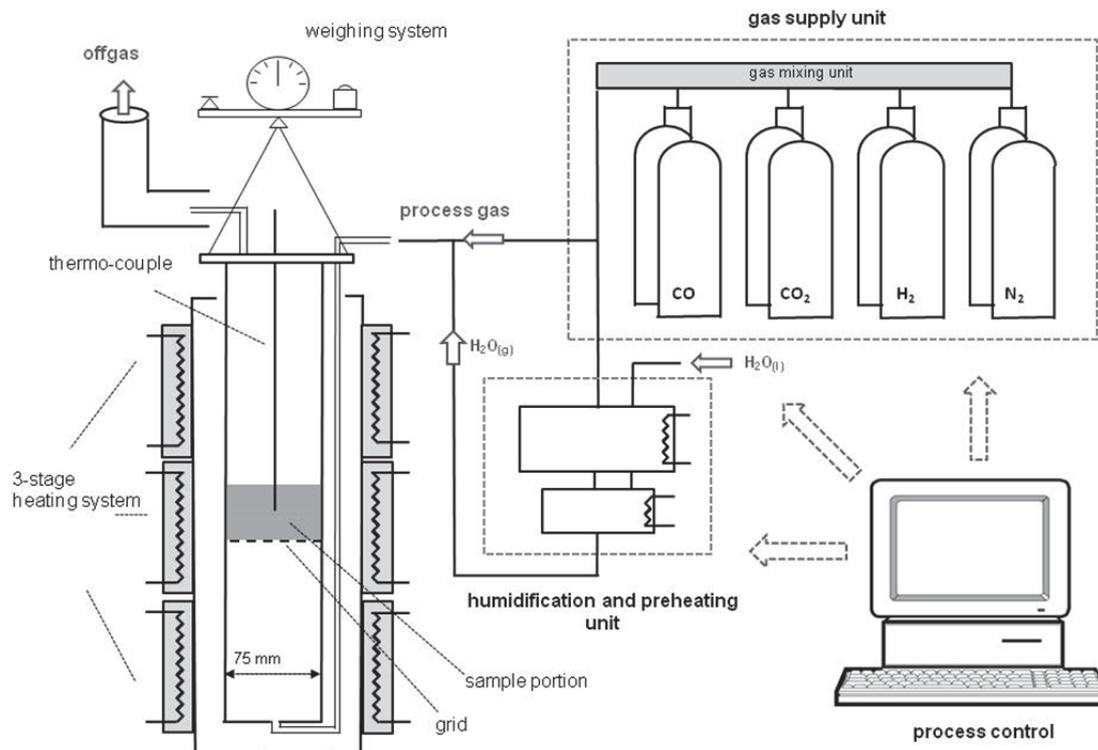


Abbildung 5-2: Prozessschema des vertikalen Retortenofens [90]

5.1.3 Prüftrommel TB 3000 SB

Zur Überprüfung der mechanischen Eigenschaften (Festigkeit) wird nach den Versuchen im vertikalen Retortenofen das Einsatzmaterial in einer rotierenden Prüftrommel getestet. Die gewählten Parameter betragen 300 [U/min] für eine Zeit von 30 Minuten. Die nachfolgende **Abbildung 5-3** zeigt das Bild der Anlage.



Abbildung 5-3: Bild der verwendeten Prüftrommel.

5.2 Versuchsablauf

Das HBI wurde von der Firma Saarstahl AG für die Versuche angeliefert. Zu Beginn erfolgt eine Zerkleinerung des Briketts mittels eines Hammers. Für die Versuche wurde die Kornfraktion im Größenbereich zwischen 10 – 16 Millimeter ausgesiebt.

Für die Aufheizversuche wird die 125 [mm] Retorte verwendet. Das Einsatzmaterial wird zwischen zwei Lagen von keramischen Kugeln chargiert. Die unterste Lage liegt auf dem Siebboden darüber wird zirka 2 Kilogramm gebrochenes HBI platziert und abschließende eine weitere Schicht von keramischen Kugeln.

Diese Art und Weise des Chargierens ist vorteilhaft, um eine gleichmäßige Übertragung der Last des Druckstempels während des Versuches auf die Probe sicherzustellen. Die Druckbeaufschlagung auf die Probe betrug bei allen Versuchen ~ 147 [kPa]. Mit der Probenbelastung sollte die Sticking-Tendenz des Materials bewertet werden. **Abbildung 5-4** zeigt die schematische Darstellung der Chargierung.

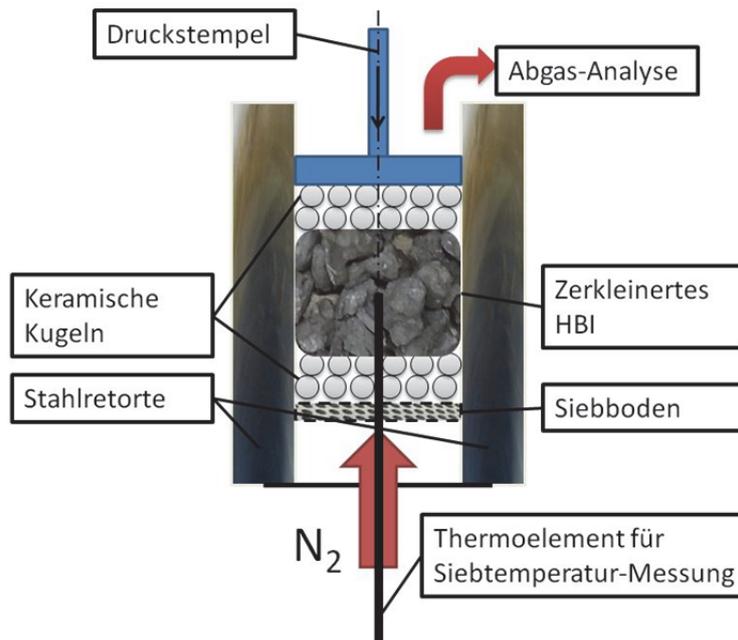


Abbildung 5-4: Schema des Chargierens.

Nach dem Vorgang des Chargierens und dem Verschließen des Aggregates wird die Anlage über einen computergesteuerten Schaltschrank angefahren. Die Zieltemperatur liegt beim ersten Versuch bei 850 [°C] und erhöht sich bei den weiteren Versuchen um jeweils 50 [°C] bis auf 950 [°C]. Dem Erreichen des vorgegebenen Temperaturniveaus schließt sich ein Haltevorgang mit der Dauer von einer Stunde bei allen Versuchen an. Während des ganzen Versuchs strömt das inerte N_2 -Gas mit einer Menge von 50 [l_N/min] von unten durch den Siebboden und über das chargierte HBI. Um die beim Aufheizen entstandene Gasmenge an CO und CO₂ auswerten zu können, wird der Gehalte an CO und CO₂ im Abgas der Retorte analysiert. Nach Erreichen der vorgegeben Haltezeit erfolgt ein kontrolliertes Abkühlen der Einsatzstoffe im verschlossenen Reaktor, wobei weiterhin noch mit Stickstoff gespült wird.

Sobald im Reaktor etwa Raumtemperatur vorherrscht, folgt die Entnahme des Einsatzmaterials. Anschließend wird die HBI Probe auf mögliche auftretende Sticking-Phänomene visuell untersucht. Danach folgen die Siebanalyse und die Ermittlung der Massendifferenz. Um das erhitzte Einsatzmaterial auf sein Abriebverhalten und seine Festigkeitseigenschaften zu untersuchen, wurde das Material mit 300 [U/min] für 30 Minuten lang in einer Prüffrommel getrommelt. Im Anschluss erfolgt eine erneute Siebanalyse.

Die Bewertung der Ergebnisse der Gasanalyse geschieht mittels Auswertung durch das Programm Origin[®]. Des Weiteren dient das Programm Excel[®] zur Berechnung beziehungsweise Umrechnung der erhaltenen Daten in Kohlenstoffmenge, Sauerstoffmenge etc..

Weiters werden jeweils aufgeheizte HBI-Proben und eine Roh-HBI-Probe metallographisch mit Lichtmikroskopie untersucht. Da mittels der lichtmikroskopischen Aufnahmen eine Kohlenstoffverteilung im Schliff nicht ermittelt werden kann, werden die Proben auch auf der Mikrosonde untersucht.

5.3 Versuchsauswertung

Die anschließenden Unterpunkte erörtern die durchgeführten Auswertungen der erhaltenen Daten aus den Versuchen.

5.3.1 Aufheizen von HBI unter 50 [l_N/min] N₂ und 850 [°C] Zieltemperatur

5.3.1.1 Temperatur- und Gasentwicklung bei 850 [°C]

Das Diagramm in **Abbildung 5-5** verknüpft zwei Datensätze. Die roten Kurven stellen die Regelungs- und Ist-Temperatur der Ofenheizung sowie die Siebtemperatur in der Retorte da. Nachstehende Erklärungen beziehungsweise Erläuterungen, welche sich auf eine Temperatur beziehen, verweisen immer auf die Siebtemperatur. Der Grund liegt in der Messung dieser Temperatur über ein Thermoelement in der Schüttung, was annähernd auf die HBI-Temperatur schließen lässt. Die grüne beziehungsweise blaue Linie gibt den Prozentsatz des entstandenen Kohlendioxids und Kohlenmonoxids wieder. Diese Datenaufzeichnung erfolgt extern über die Steuerung der Gasanalyse.

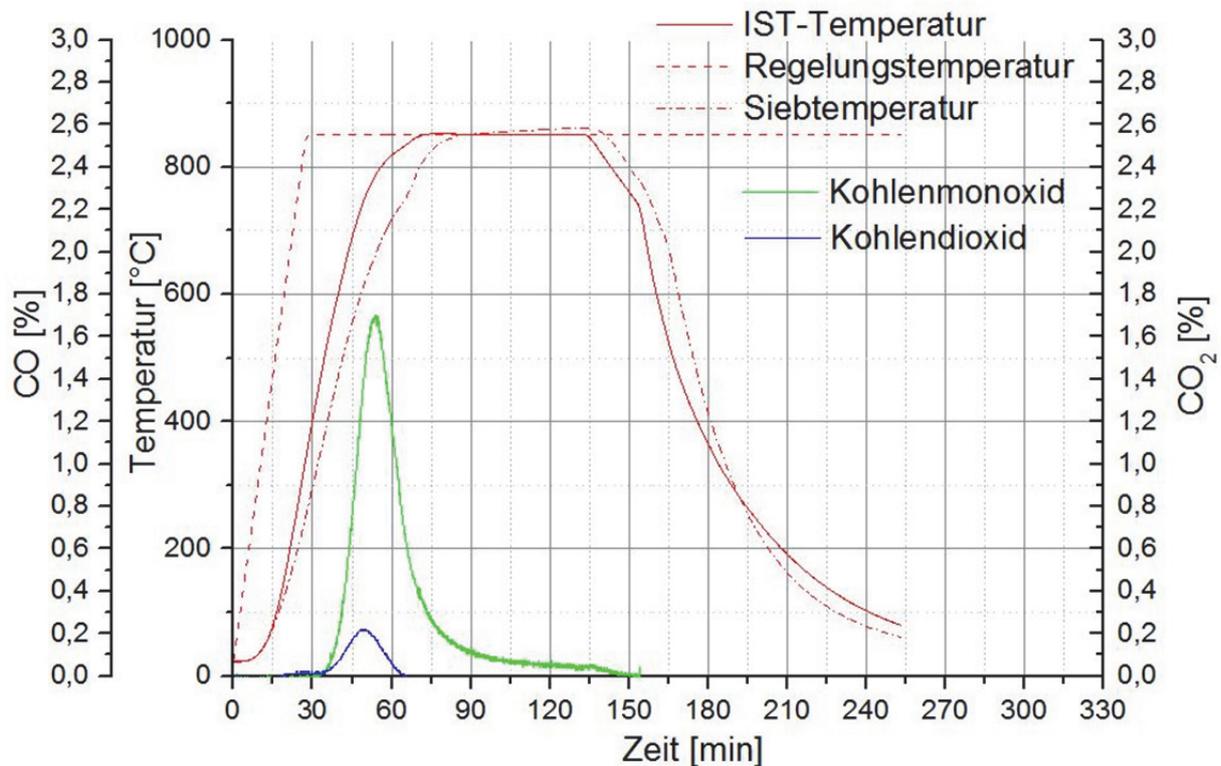


Abbildung 5-5: Gasentwicklung und Temperaturprofil bei 850 [°C].

Der Kurvenverlauf verdeutlicht einen sehr kleinen CO_2 -Peak nach 30 Minuten des Versuches bei einer Siebtemperatur von 300 [°C]. Ab dem Erreichen einer Temperatur von 380 [°C] steigt gleichzeitig die Produktion von CO und CO_2 . Das Maximum der CO und CO_2 -Peaks tritt nicht zur gleichen Zeit und Temperatur auf. Der CO_2 -Verlauf erlangt das Maximum bei einer um zirka 50 [°C] geringeren Temperatur als der CO-Verlauf. Des Weiteren lässt sich nach dem Ende der CO_2 -Produktion erkennen, dass dieses Ereignis mit einem Knick in der Siebtemperaturlinie bei zirka 750 [°C] zusammenfällt. Der Kohlenmonoxid-Verlauf endet erst während des Abkühlens der Probe nach einer Zeit von 150 Minuten und einer Temperatur von rund 800 [°C]. Eine visuelle Begutachtung des Einsatzmaterials nach dem Versuch ergab keine Sticking-Phänomene.

5.3.1.2 Massenbilanz bei 850 [°C]

Das nachstehende Diagramm der **Abbildung 5-6** entsteht durch die Auswertung der chemischen Analyseergebnisse. Hierbei bedeuten Roh-HBI die chemische Zusammensetzung des HBI im Rohzustand. HBI nach Versuch drückt die analysierten Ergebnisse nach der Durchführung des Versuches aus.

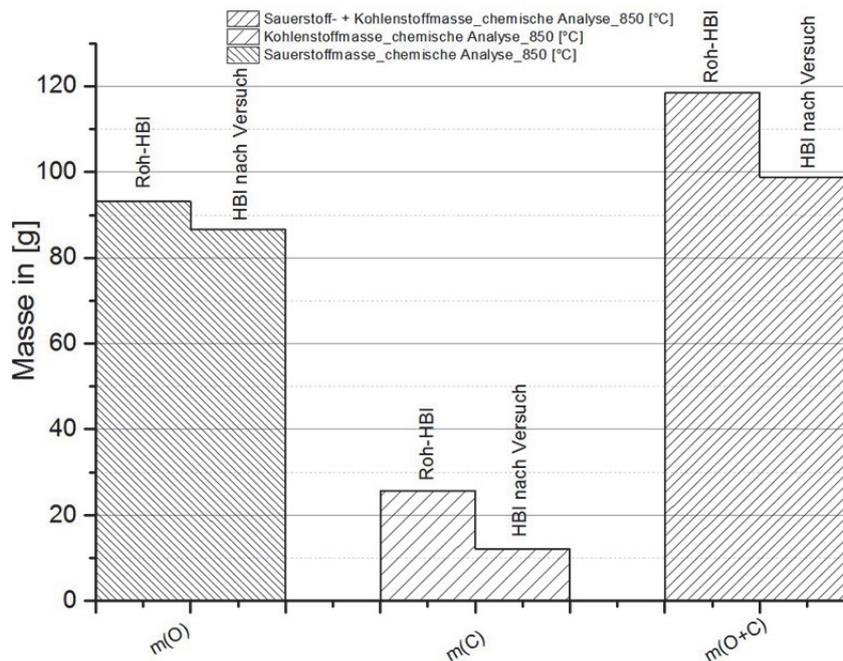


Abbildung 5-6: Verhalten von Sauerstoff und Kohlenstoff beim Versuch mit 850 [°C].

Bedingt durch die Entstehung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid sinkt, wie erwartet der Gehalt an Kohlenstoff, dargestellt durch die mittleren Balken im Diagramm. Die Balken auf der linken Seite symbolisieren den Abbau des gebundenen Sauerstoffs in den Oxiden. Dieses Diagramm bezieht den gesamten Sauerstoff, welcher in allen chemisch analysierten Oxiden gebunden vorliegt, mit ein. Der rechten Balken entsteht aus der Summe des Sauerstoffes und des Kohlenstoffes. Demnach entsteht ein berechneter Massenverlust von 20 [g]. Das Wiegen der Probe vor und nach dem Versuch ergibt eine Differenzmasse von 30 [g] somit ein Unterschied von 10 [g] zum berechneten Massenverlust aus der Sauerstoff- und Kohlenstoffanalyse der Probe.

5.3.2 Aufheizen von HBI unter 50 [l/min] N₂ und 900 [°C] Zieltemperatur

5.3.2.1 Temperatur- und Gasentwicklung bei 900 [°C]

Abbildung 5-7 besteht ebenfalls aus zwei Datenpaketen. Hierbei findet in diesem Diagramm die gleiche Verknüpfung der Daten wie im Vorhergehenden statt. Die roten Linien stehen für die Temperaturen und die blau bzw. grüne Linie für die Konzentration der produzierten Gase im Abgas der Retorte.

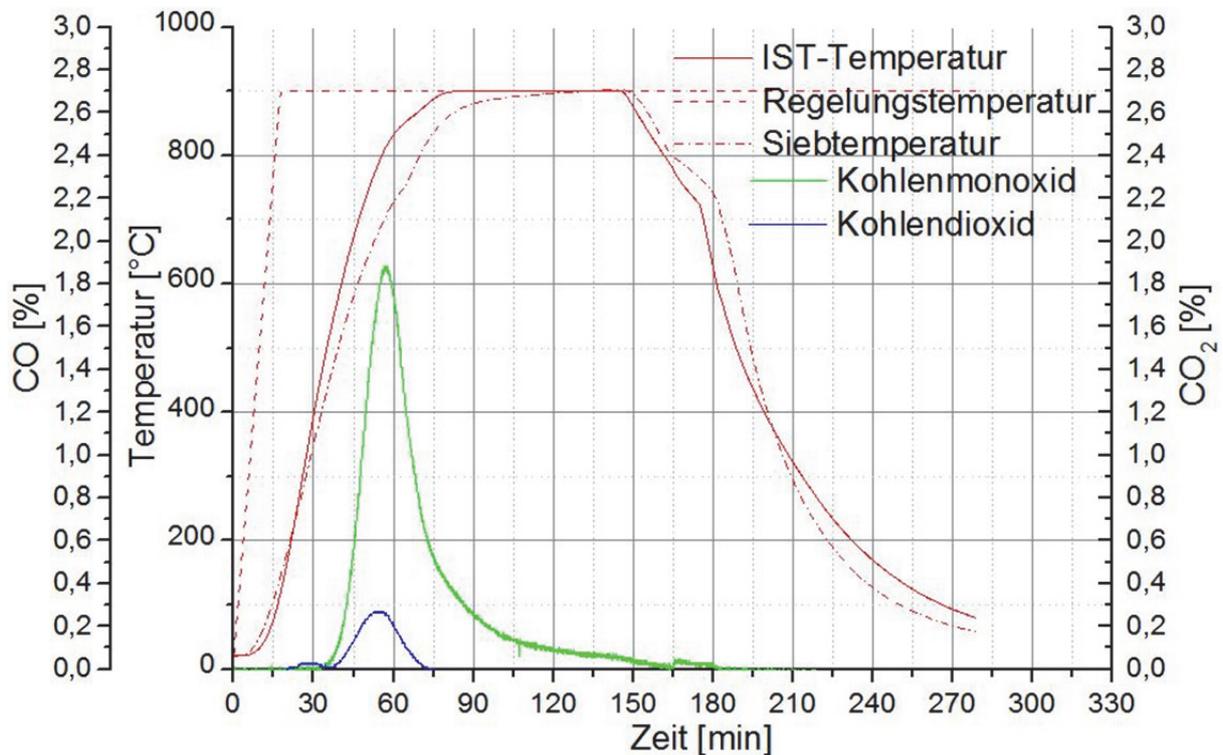


Abbildung 5-7: Gasentwicklung und Temperaturprofil bei 900 [°C].

Der Verlauf der Kohlendioxidkurve veranschaulicht, ähnlich dem vorhergegangenen Versuch bei 850 [°C], einen sehr kleinen CO₂-Peak nach 30 Minuten des Experiments. Wobei sich ein Plateau ausbildet, welches im Bereich von 250 [°C] bis 425 [°C] der Siebtemperatur liegt. Das bemerkenswerte in diesem Diagramm zeigt sich dadurch, dass die CO-Entwicklung nicht parallel zu der von CO₂ verläuft, sondern ab 425 [°C] beginnt eine merkliche Produktion von Kohlenmonoxid. In diesem Versuch setzt nach dem Abklingen des ersten CO₂-Peaks die erneute Kohlendioxidproduktion um etwa 25 [°C] verzögert zu der von CO ein, was einer Temperatur von 450 [°C] entspricht. Die Maxima der beiden Gasverläufe weisen einen Temperaturunterschied von ungefähr 30 [°C] auf, wobei wie im Versuch zuvor das Kohlendioxid zuerst seinen maximalen Wert erreicht. Gegensätzlich zu dem ersten Versuch fallen das Ende der CO₂-Produktion (825 [°C]) und der Knick der Siebtemperaturlinie bei 750 [°C] nicht zusammen. Dies bedeutet, dass die Gasentwicklung beziehungsweise das Ende davon nicht im Zusammenhang zu dem zuvor genannten Ereignis stehen. Der CO-Verlauf endet wieder während der Abkühlphase bei einer Zeit von 180 Minuten und einer Temperatur von zirka 750 [°C].

Die Änderung des Temperaturgradienten in der Phase des Abkühlens entsteht durch das Öffnen der isolierenden Abdeckung des Aggregates. Dies dient lediglich dem Zweck, die

Wartezeit während des Auskühlens zu reduzieren, durch Steigerung der Abkühlgeschwindigkeit.

Bei der Entnahme des Einsatzmaterials lässt sich ein geringfügiges Sticking in der Retorte feststellen. Nach dem Entleeren weisen vereinzelte HBI-Stücke eine Verklebung mit anderen auf. Die Verbindung kann jedoch mit den Händen, ohne große Anstrengung, getrennt werden, was auf eine rein oberflächliche Verbindung hindeutet. Bei weiterer Begutachtung zeigt sich keine Auftreten von schmelzflüssigen Phasen.

5.3.2.2 Massenbilanz bei 900 [°C]

Die Auswertung der Ergebnisse der chemischen Analyse des zweiten Versuchs veranschaulicht das Diagramm in **Abbildung 5-8**. Die chemische Zusammensetzung des HBI im Rohzustand symbolisiert Roh-HBI und HBI nach Versuch entspricht den Analyseergebnissen nach der Versuchsdurchführung.

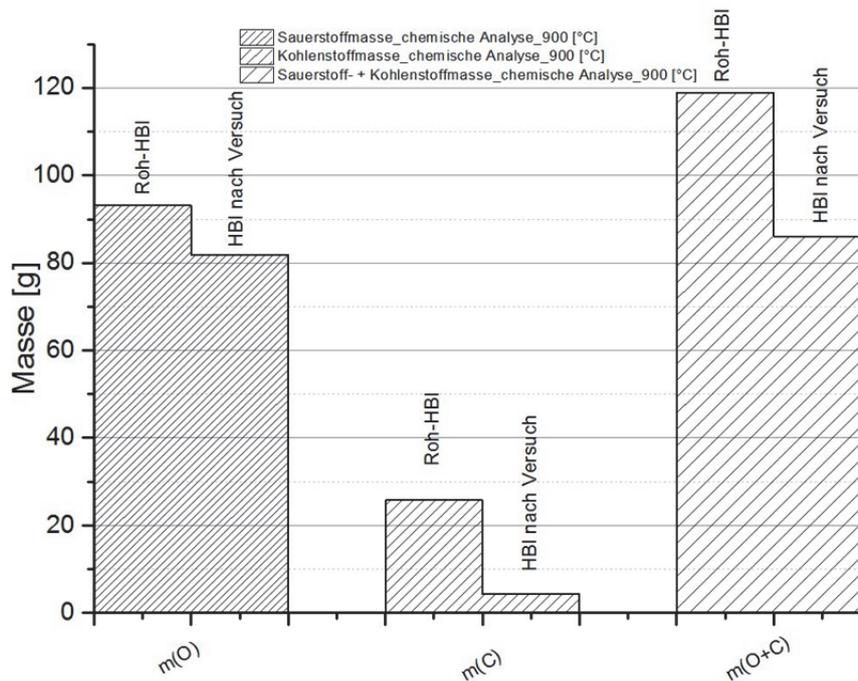


Abbildung 5-8: Verhalten von Sauerstoff und Kohlenstoff beim Versuch mit 900 [°C].

Durch die Reduktion von Eisenoxiden entstehen Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, daher sinkt wie angenommen der Gehalt an Kohlenstoff, verbildlicht durch die mittleren Balken im Diagramm. Die linken Balken ergeben den Abbau des gebundenen Sauerstoffs in den Oxiden. Dieses Diagramm rechnet den gesamten Sauerstoff ein, welcher in allen chemisch analysierten Oxiden gebunden vorliegt. Die Summe des Sauerstoffes und des Kohlenstoffes zeigen die Balken auf der rechten Seite des Diagramms, wobei ein Massenverlust von 32 [g]

entsteht. Das Wiegen vor und nach dem Versuch liefert eine Differenzmasse von 42 [g], somit fehlen erneut 10 [g] gegenüber dem Massenverlust auf Basis der Analysen von Kohlenstoff und Sauerstoff.

5.3.3 Aufheizen von HBI unter 50 [l_N/min] N₂ und 950 [°C] Zieltemperatur

5.3.3.1 Temperatur- und Gasentwicklung bei 950 [°C]

Auch im letzten Versuch ist die gleiche Symbolik wie in den vorangegangenen Tests zur Anwendung gekommen. Die roten Linien beziehen sich auf eine Temperatur und die grün bzw. blaue Linie auf die Gasentwicklung.

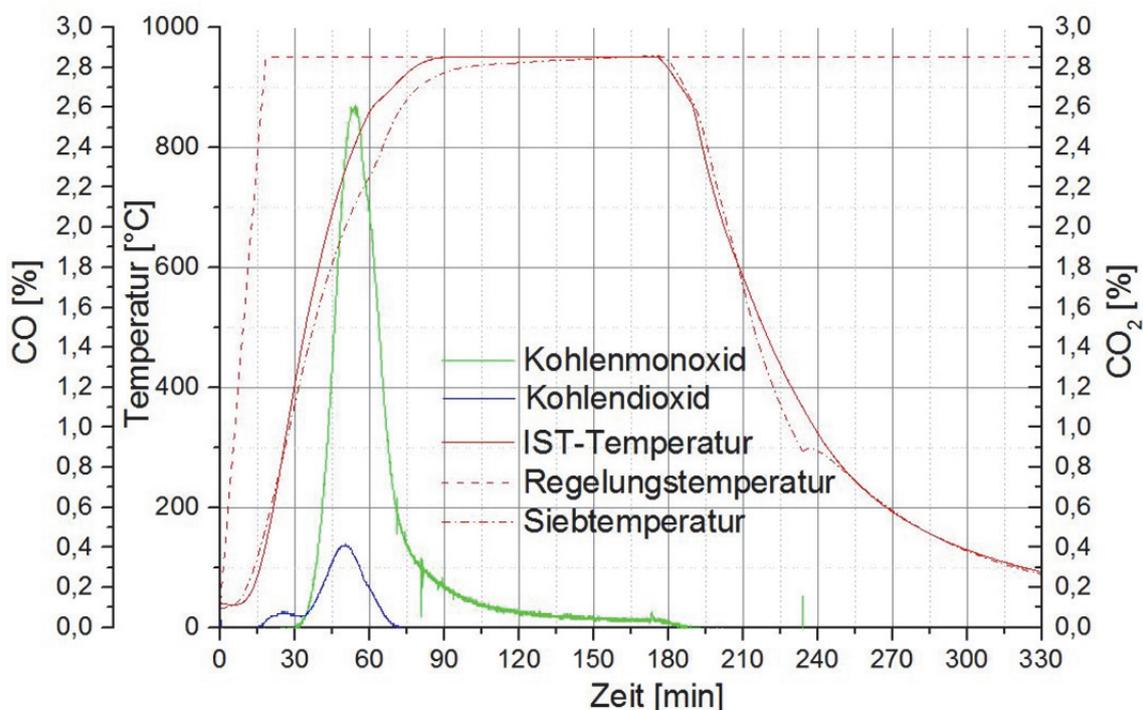


Abbildung 5-9: Gasentwicklung und Temperaturprofil bei 950 [°C].

Auch **Abbildung 5-9** zeigt das Phänomen des kleinen CO₂-Peaks knapp vor 30 Minuten und einer Siebtemperatur von 300 [°C]. In diesem Versuch sinkt die Kohlendioxidmenge nicht auf den Wert Null ab sondern flacht nach dem ersten minimalen Maximum ab. Ebenso zeigt das Diagramm des Versuches bei 950 [°C], dass die CO-Entwicklung nicht simultan zu der von CO₂ verläuft, sondern ab 380 [°C] beginnt der Anstieg der Produktion von Kohlenmonoxid. Auch in diesem Versuch setzt nach dem Eintreten einer Abflachung des ersten CO₂-Peaks die erneute Kohlendioxidproduktion um etwa 50 [°C] verzögert zu jener von CO ein, was einer Temperatur von 430 [°C] entspricht. Der Unterschied der

Temperaturen der beiden Gaskonzentrationsmaxima liegt bei zirka 30 [°C], wobei wie in den Versuchen zuvor das Kohlendioxidmaximum zeitlich zuvor entsteht. Hier zeigt sich wie beim zweiten Versuch, dass das Ende der CO₂-Produktion bei rund 850 [°C] zu liegen kommt und der Knick der Siebtemperaturlinie bei 750 [°C] eintritt. Ausgehend von der Wiederholung des nicht gleichzeitigen Auftretens der beiden Ereignisse, könnte dieser Knickpunkt auf die α-γ-Phasenumwandlung hinweisen. Der CO-Verlauf endet wieder in der Abkühlphase bei einer Zeit von rund 190 Minuten und einer Temperatur von zirka 870 [°C].

Um die Wartezeit während des Auskühlens zu verkürzen, wurde auch bei diesem Versuch ein Öffnen der isolierenden Abdeckung des Aggregates durchgeführt. Dies veranschaulicht die Veränderung des Temperaturgradienten in der Phase des Abkühlens.

Nach dem Ausbau zeigten sich einige gestockte HBI-Stücke. Diese konnten jedoch ohne größere Kraftaufwendung per Hand getrennt werden. Bei diesem Versuch entstanden trotz Erhöhung der Temperatur keine schmelzflüssigen Phasen.

5.3.3.2 Massenbilanz bei 950 [°C]

Die Auswertung des Kohlenstoffabbaus beziehungsweise des Sauerstoffabbaus des dritten Versuchs, aus der chemischen Analyse illustriert **Abbildung 5-10**. Wobei die chemische Zusammensetzung des Roh-HBI den linken Balken entspricht und die Analyseergebnissen nach der Versuchsdurchführung symbolisieren die rechten Balken.

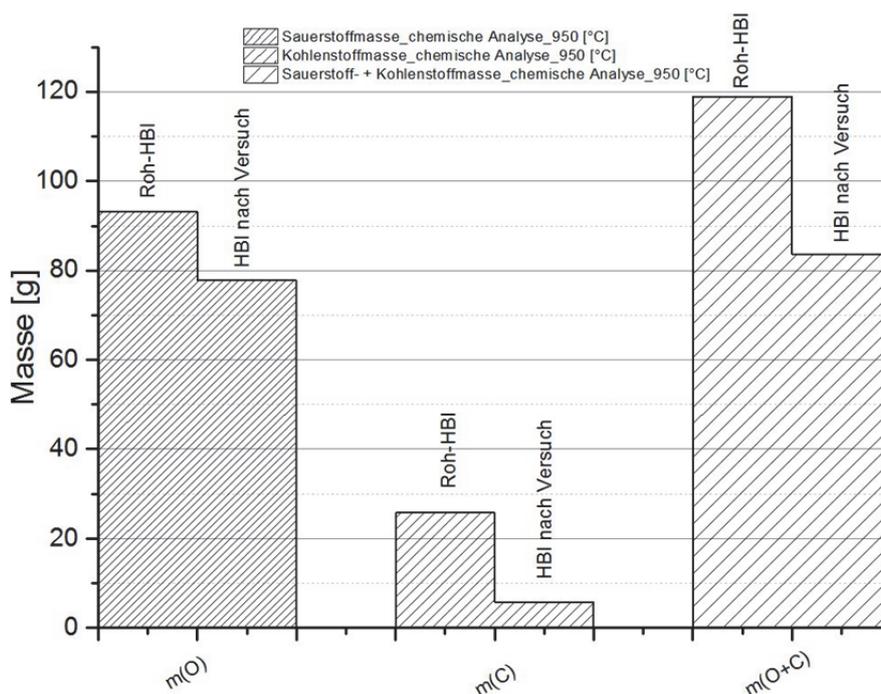


Abbildung 5-10: Verhalten von Sauerstoff und Kohlenstoff beim Versuch mit 950 [°C].

Das produzierte Kohlenmonoxid und Kohlendioxid entsteht durch die Eisenoxidreduktion, daher sinkt der Kohlenstoffgehalt, abgebildet mit den mittleren Balken im Diagramm. Die linke Seite des Diagramms symbolisiert den Sauerstoffabbau der in den Oxiden gebundenen vorliegt. Diese Darstellung bezieht sich ebenfalls auf den gesamten, in allen chemisch analysierten Oxiden, gebunden Sauerstoff. Die Summe aus Sauerstoff- und Kohlenstoffmasse geben die Balken auf der rechten Seite des Diagramms wieder, wobei ein Massenverlust von 38 [g] entsteht. Das Wiegen vor und nach dem Versuch ergibt eine Massedifferenz von 73 [g], somit fehlen 35 [g] gegenüber dem Massenverlust auf Basis der Analysen von Kohlenstoff und Sauerstoff.

6 Ergebnisse

Das nachstehende Kapitel bewertet die erhaltenen Daten mittels unterschiedlichen Diagrammen und versucht eine möglichst plausible Erklärung für die auftretenden Phänomene zu finden.

6.1 Gasentwicklung

6.1.1 Gasentwicklung bei Versuch 1

Bei genauerer Betrachtung der Gasentwicklung, ersichtlich in **Abbildung 6-1**, zeigt sich, dass sich die maximalen Konzentrationen von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid nicht bei der gleichen Temperatur einstellen. Im Falle des CO₂ liegt das Maximum von 0,22 % des Gesamtgasvolumens bei einer Temperatur von zirka 600 [°C]. Im Gegensatz dazu befindet sich das CO-Maximum von 1,7 % bei einer Temperatur von 680 [°C]. Zusätzlich ist die PSK-Linie des Eisen-Kohlenstoff-Diagrammes eingezeichnet, um auf einen möglichen Zusammenhang des Temperatur-Knickes mit der α - γ -Umwandlung während des Aufheizens hinzuweisen.

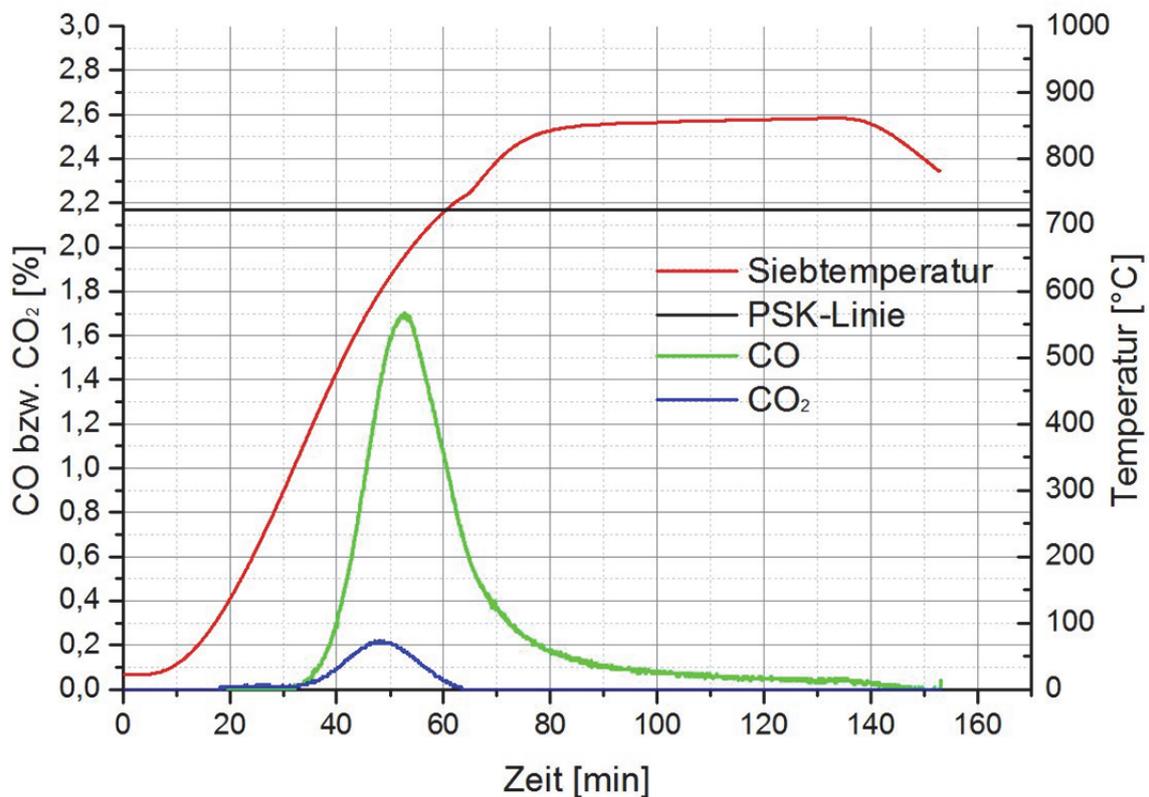


Abbildung 6-1: Gasentwicklung und Siebtemperatur bei 850 [°C].

6.1.2 Gasentwicklung bei Versuch 2

Die Betrachtung der Gasentwicklung in **Abbildung 6-2** veranschaulicht, dass die Maximalkonzentration von Kohlenmonoxid beziehungsweise Kohlendioxid nicht bei der gleichen Temperatur erscheinen. Bei diesem Versuch liegen die Temperaturen nicht so signifikant auseinander wie beim Test mit 850 [°C]. Das CO₂-Maximum liegt bei 0,27 % des Gesamtgasvolumens und bei einer Temperatur von zirka 660 [°C]. Andererseits erreicht die CO-Konzentration ihr Maximum von 1,88 % bei einer Temperatur von 704 [°C].

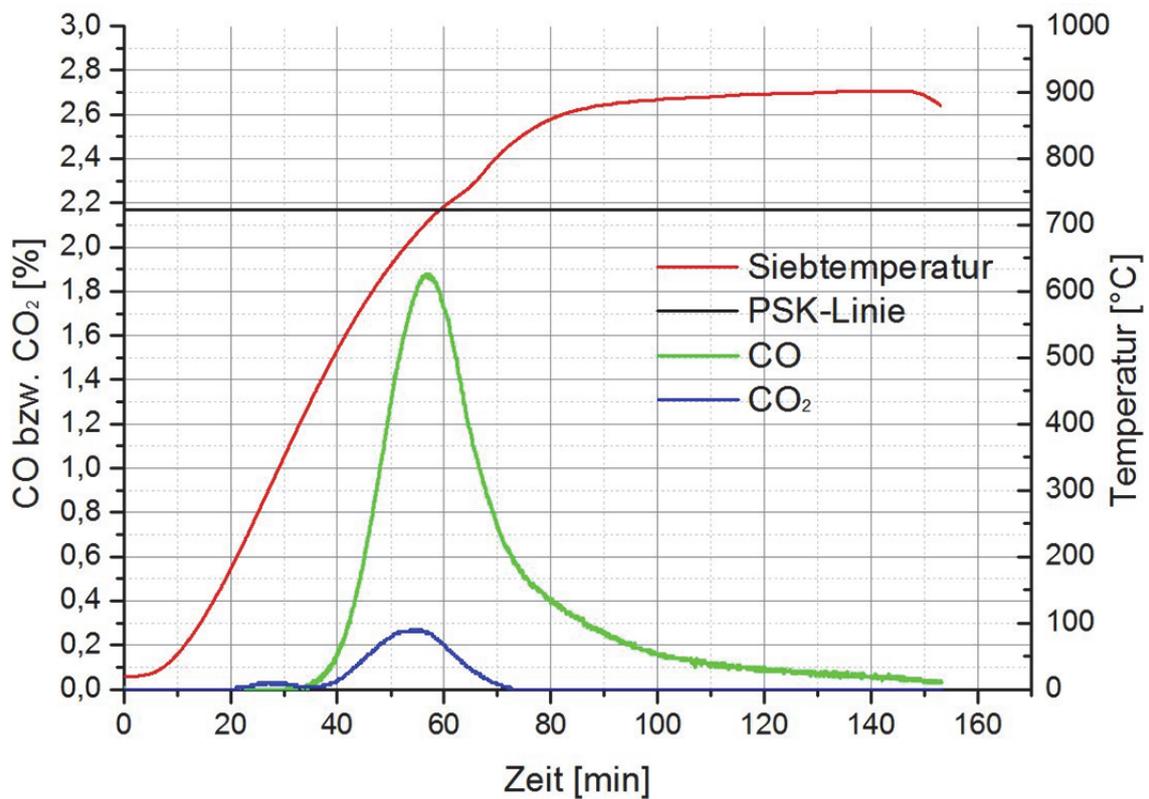


Abbildung 6-2: Gasentwicklung und Siebtemperatur bei 900 [°C].

6.1.3 Gasentwicklung bei Versuch 3

Die **Abbildung 6-3** illustriert die Gasentwicklung während des Aufheizens und zeigt, dass die Maxima der Kohlenmonoxid- und Kohlendioxidkonzentration bei unterschiedlicher Temperatur auftreten. Bei einer Temperatur von zirka 650 [°C] stellt sich ein CO₂-Maximum von 0,41 % des Gesamtgasvolumens ein. Das Maximum von CO liegt bei einer Temperatur von 705 [°C], ähnlich dem Versuch 2, und erreicht den Wert von 2,61 %.

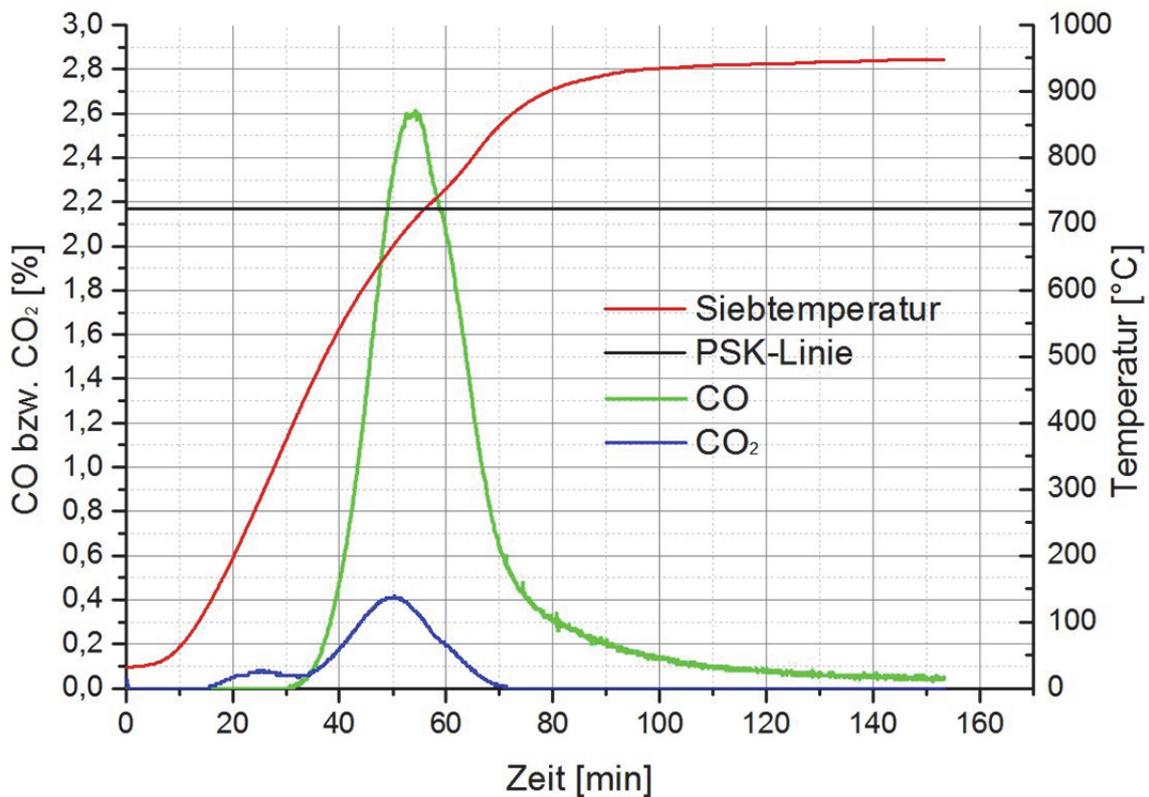


Abbildung 6-3: Gasentwicklung und Siebtemperatur bei 950 [°C].

6.2 Kohlenstoff- und Sauerstoffbilanz

Die nachstehenden Unterpunkte behandeln den Vergleich zwischen dem verbrauchten Sauerstoff beziehungsweise Kohlenstoff. Einerseits beziehen sich die errechneten Werte auf die Gasanalyse, wo aus der entstandenen Menge an CO und CO₂ die Masse an Kohlenstoff und Sauerstoff kalkuliert wurde. Andererseits dient die chemische Analyse des Roh-HBI's und des Einsatzmaterials nach dem Versuch dem Vergleich der Werte.

6.2.1 Versuch 1

Die Auswertung von **Abbildung 6-4** verdeutlicht, dass nur die Hälfte des für die produzierte Gasmenge notwendigen Sauerstoffs aus der Reduktion der verschiedenen vorliegenden Eisenoxide herrührt. Eine Begutachtung des abgebauten Kohlenstoffes veranschaulicht, dass mehr Kohlenstoff laut chemischer Analyse abgebaut worden ist als mittels Gasanalyse gemessen wurde.

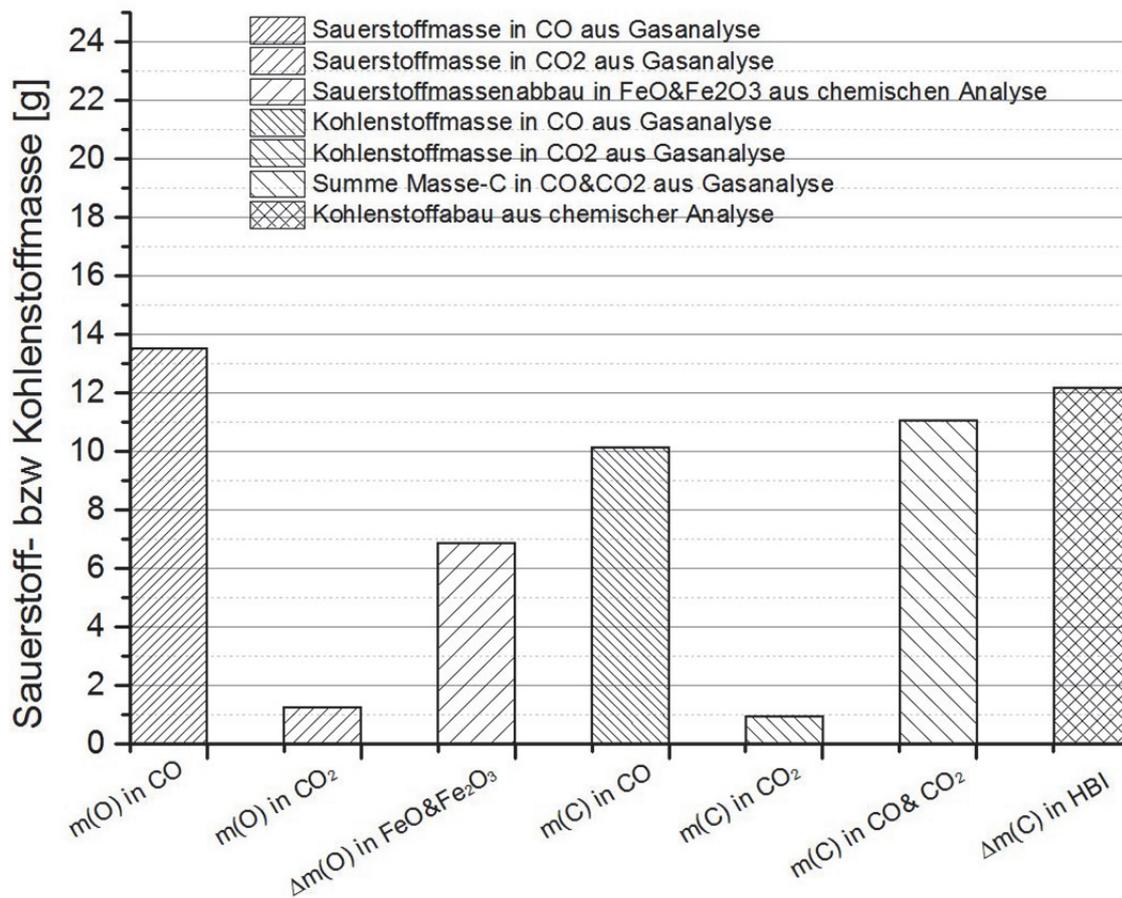


Abbildung 6-4: Sauerstoff-,Kohlenstoff- und Eisenoxidbilanz bei 850 [°C].

6.2.2 Versuch 2

Abbildung 6-5 illustriert die gleichen Phänomene, welche schon zuvor bei dem Versuch mit 850 [°C] auftreten. Die von den Eisenoxiden bereitgestellte Sauerstoffmenge reicht nicht aus, um das erzeugt Gasvolumen an CO und CO₂ zu erlangen. Umgekehrt sieht dies bei Betrachtung des Kohlenstoffes aus, denn hier zeigt sich ein höherer Abbau des Kohlenstoffes aus der chemischen Analyse als die Menge an C welche in Kohlenmonoxid und Kohlendioxid gebunden vorliegt.

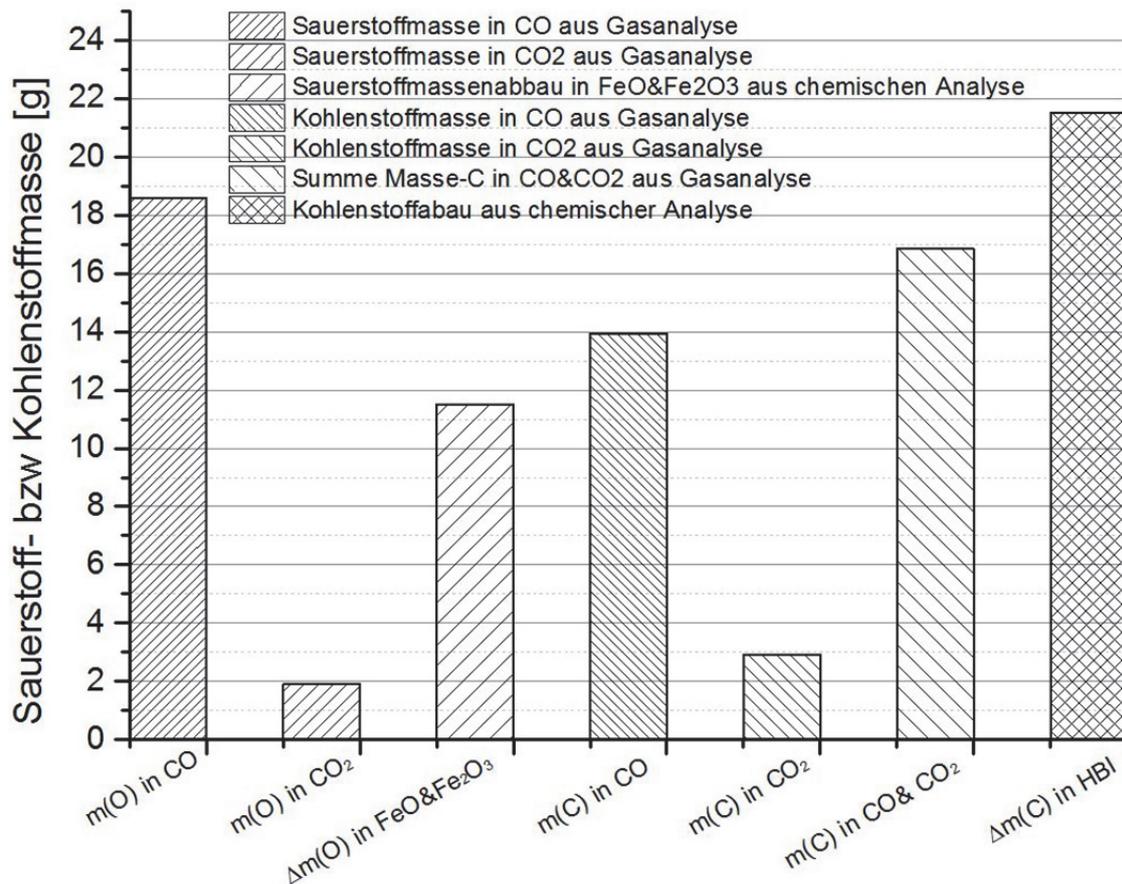


Abbildung 6-5: Sauerstoff-,Kohlenstoff- und Eisenoxidbilanz bei 900 [°C].

6.2.3 Versuch 3

Die zuvor beschriebenen Situationen wiederholen sich erneut bei Steigerung der Temperatur, dies zeigt **Abbildung 6-6**. Die Sauerstoffmenge aus den Oxiden ist zu gering für eine derartige CO und CO₂-Produktion. Anders sieht das Bild bei Begutachtung des Elementes Kohlenstoff aus. Denn umgekehrt als in den zuvor durchgeführten Versuchen ergibt sich aus der Gasanalyse eine höhere Masse an Kohlenstoff, als jene aus der chemischen Analyse.

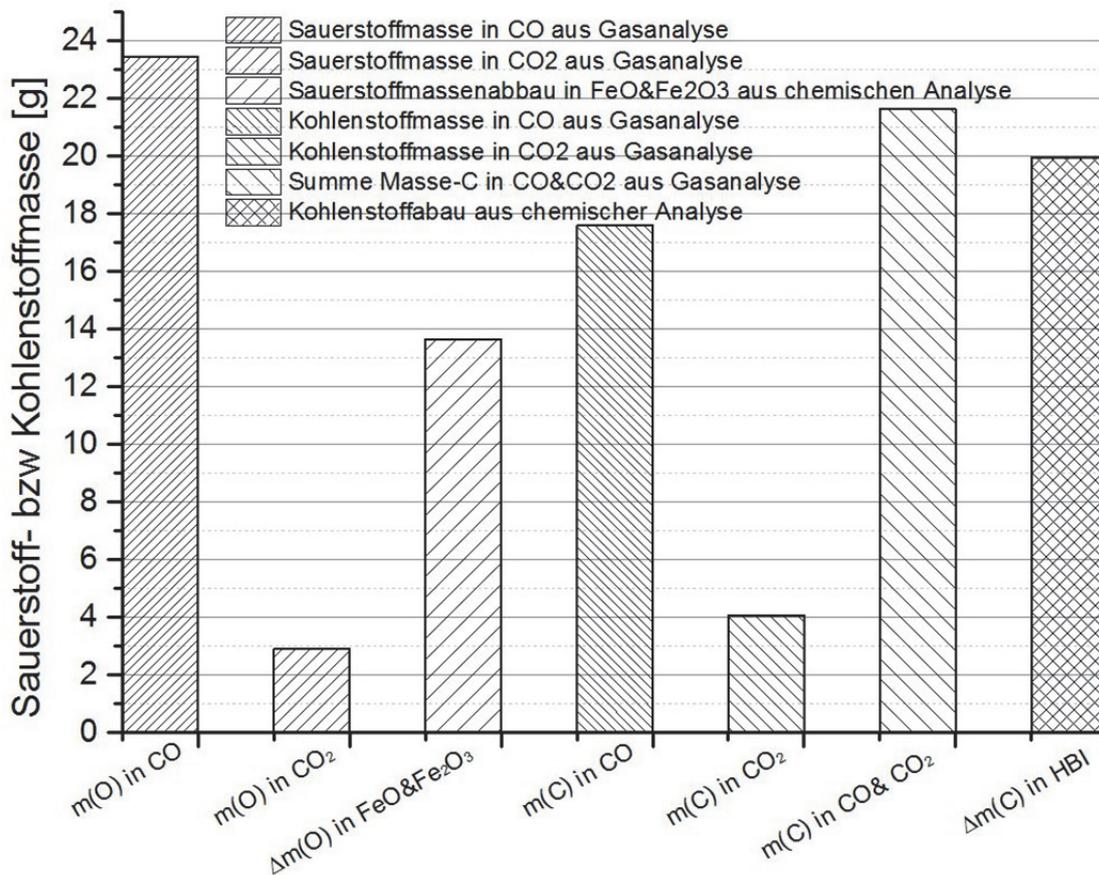


Abbildung 6-6: Sauerstoff-,Kohlenstoff- und Eisenoxidbilanz bei 950 [°C].

6.3 Mögliche Reaktion unter Betrachtung des Richardson-Ellingham-Diagrammes

Die nachstehende **Abbildung 6-7** stellt die ΔG -Werte der Reaktionen des Eisen beziehungsweise der Eisenoxide (FeO und Fe₃O₄) und des Kohlenstoffes (C, 2C und 2CO) mit einem Mol Sauerstoff über die Temperatur dar. Des Weiteren fließt auch die Boudouard-Reaktion, hellblaue Linie, in dieses Diagramm ein. Wobei die rechte Skala, welche farblich ident mit der Reaktion ist, nur für diese gilt. Die Pfeile mit den dazugehörigen Temperaturen geben an, ab welcher Temperatur die jeweiligen Eisenoxide mit einer der Kohlenstoffreaktionen reduziert werden können. Um eine besser beziehungsweise leichte Zuordnung zu erhalten, weisen diese die jeweilige Farbe der betrachteten Reaktion auf. Zu beachten sei an dieser Stelle, dass dieses Diagramm lediglich auf die thermodynamischen Daten zurückgreift. Der kinetische Aspekt, ob eine Reaktion nun wirklich abläuft oder vielleicht kinetisch gehemmt ist, fließt nicht in diese Darstellung mit ein.

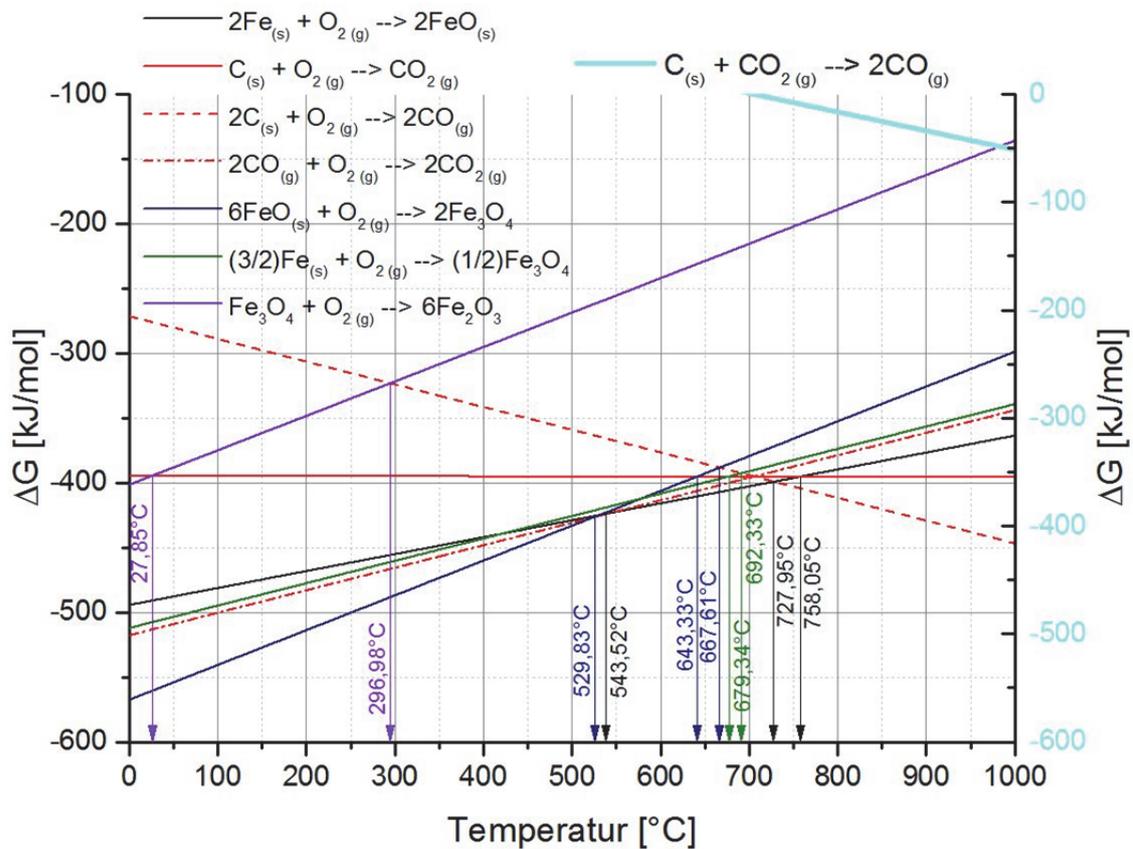


Abbildung 6-7: ΔG -Werte der Eisenoxide und der Boudouard-Gleichung über die Temperatur.

Dieses Diagramm zeigt sehr gut, dass thermodynamisch Hämatit durch Kohlenstoff schon ab einer Temperatur von 27,85 [°C] zu Magnetit reduzieren kann, wobei Kohlendioxid als Reaktionsprodukt entsteht. Eine weitere Reduktion von Fe_2O_3 zu Fe_3O_4 ereignet sich bei 296,98 [°C], wobei sich hier CO als Reaktionsprodukt bildet. Dieses besitzt bei diesen Temperaturen nicht die stabilere Form daher bildet sich CO_2 . Die zuvor genannten Reaktionen liefern einen Hinweis auf den ersten Kohlendioxid-Peak im Bereich von 300 [°C]. Bei Betrachtung der schwarzen Linie (FeO) und der strichpunktierten roten Linie besteht die Möglichkeit der Reduktion des Wüstit bis zu einer Temperatur von 543,52 [°C]. Über diesem Wert entsteht eine positive freie Enthalpie zwischen den Reaktionen. Bei weiterer Begutachtung der FeO-Reduktion verdeutlicht sich, dass ab der Temperatur 727,95 [°C] die Reaktion mit Kohlenstoff zu einer Kohlenmonoxid-Produktion führt. Die Reaktion mit Kohlenstoff bei 758,05 [°C] kann in diesem Fall nicht ablaufen, da die zuvor genannte Reaktion thermodynamisch (bedingt durch die größere negative freie Enthalpie) bevorzugt reagiert. Die vielen möglichen Reaktionen im Temperaturbereich zwischen 529,83 [°C] und 758,05 [°C] weisen darauf hin, warum die Ergebnisse der Gasanalyse in diesem Temperaturspektrum die höchsten Konzentrationen aufzeigen. Die Boudouard-Linie weist darauf hin, dass ab einer Temperatur von rund 700 [°C] das Kohlenmonoxid als die stabilere

Verbindung erscheint. Bedingt durch die Druckabhängigkeit dieser Reaktion verschiebt sich diese Temperatur jedoch zu weitaus niedrigeren Werten.

Das folgende Diagramm in **Abbildung 6-8** verdeutlicht, wie empfindlich diese Reaktion auf Druckschwankungen reagiert. Eine Veränderung des Druckes von 0,1 [bar] auf 0,01 [bar] verschiebt die Reaktion zu Temperaturen unter 300 [°C].

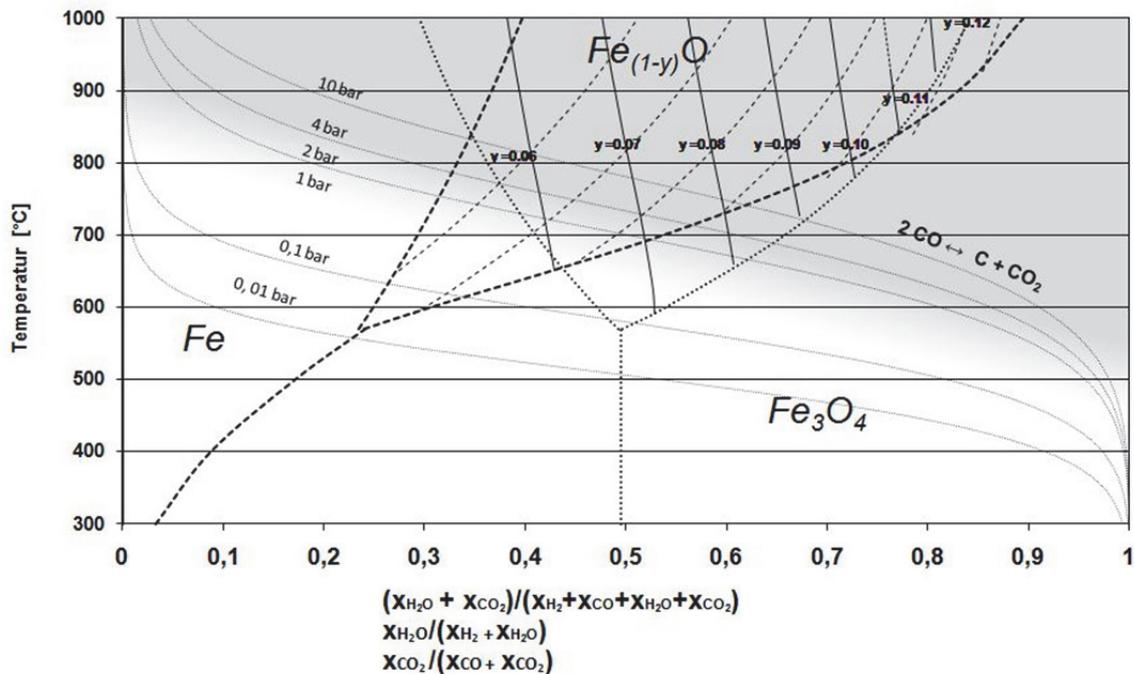


Abbildung 6-8: Baur-Glaessner-Diagramm mit Boudouard-Linie bei unterschiedlichen Drücken.

6.4 Mikrosonden-Tests

Zur Überprüfung des Kohlenstoffverlaufs bzw. des Kohlenstoffabbaus wurden Tests mittels der Mikrosonde durchgeführt. Dies erfordert eine Präparierung der Schiffe durch Schleifen und Polieren. Die drei (je Test) abgebildeten Mikrosonden-Aufnahmen beziehen sich immer auf den gleichen Bildausschnitt in der Probe.

6.4.1 Roh-HBI-Probe

Die nachstehende **Abbildung 6-9** zeigt die Aufnahme der Roh-HBI-Probe. Durch ein leichtes Spiel in der Spindel des Verschiebetisches ist das Bild der Probe etwas unscharf in manchen Regionen. Die hellgrauen Bereiche in der weißen Eisenmatrix bestehen aus Wüstit. In der linken oberen Ecke des Bildes zeigt sich eine schwarze Fläche, welche eine

Porosität widerspiegelt. Etwa in der Mitte der Aufnahme liegt ein nichtmetallischer Einschluss. Bei weiterer Begutachtung der Proben mit dem Lichtmikroskop (LOM) zeigten sich Bereiche, welche einen höheren Anteil an Zementit aufweisen und Bereiche, die beinahe keinen beinhalten. Dies lässt sich vermutlich auf die unterschiedlichen Pellets-Qualitäten zurückführen.

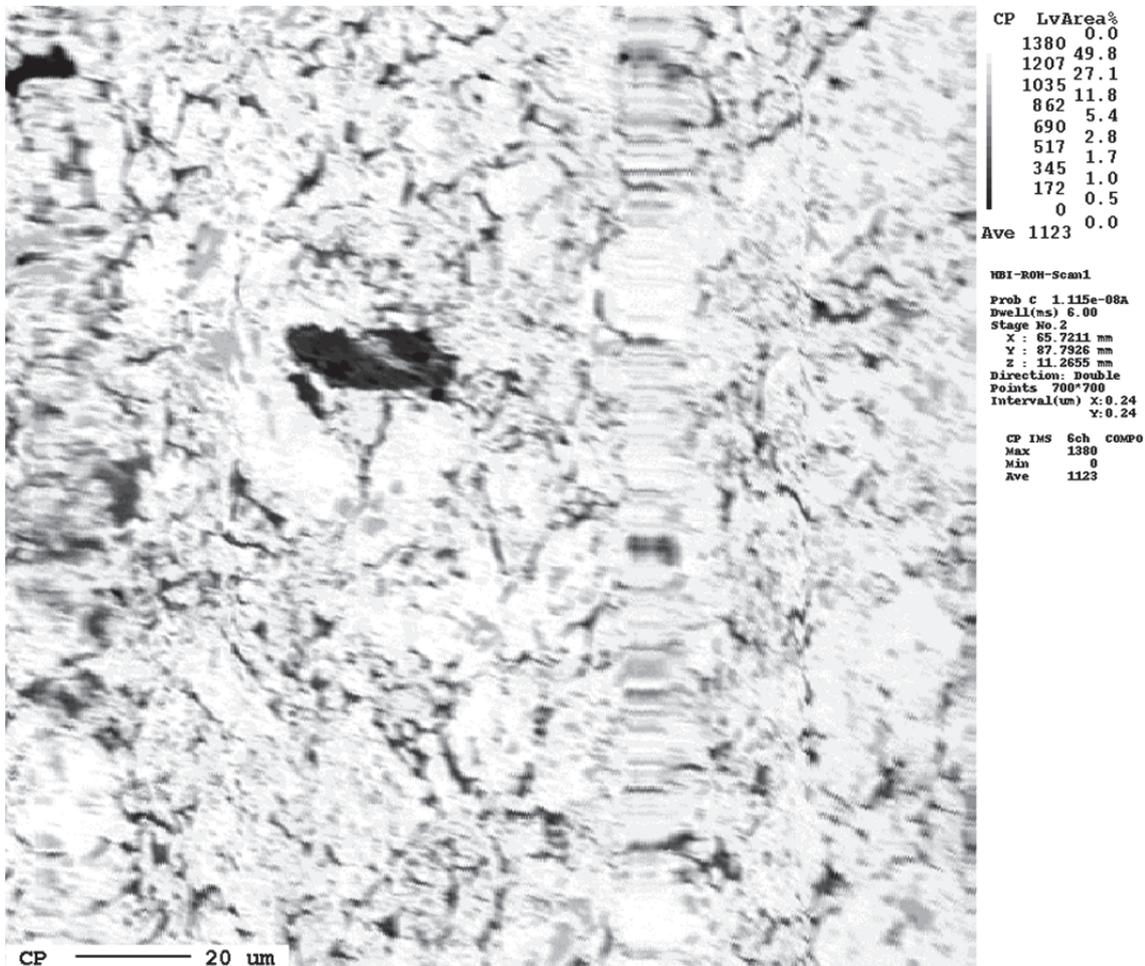


Abbildung 6-9: Mikrosonde-Aufnahme der Roh-HBI-Probe.

Abbildung 6-10 verbildlicht die Ergebnisse aus der WDX-Messung, wobei sich die rechte dazugehörige Skala nach dem prozentuellen Anteil des Kohlenstoffes im Bild selbst einstellt. Deutlich zu erkennen sind die hellblauen Flecken, welche die Lage des Zementits anzeigen. Je heller die Farbe, desto höher liegt der beinhaltende Gehalt an Kohlenstoff. Der hellgrüne Bereich in der unteren Hälfte des Bildes zeigt vermutlich einen Graphit an. Bedingt durch die Eindringtiefe der Anregungsbirne und die hohe Inhomogenität des HBI's besteht die Gefahr, dass oberflächlich das Bild keine Informationen liefert und die WDX-Messung einen geringen Fehler macht. Die Aufnahmen zeigen jedoch deutlich, dass keine homogene Verteilung des Kohlenstoffes besteht.

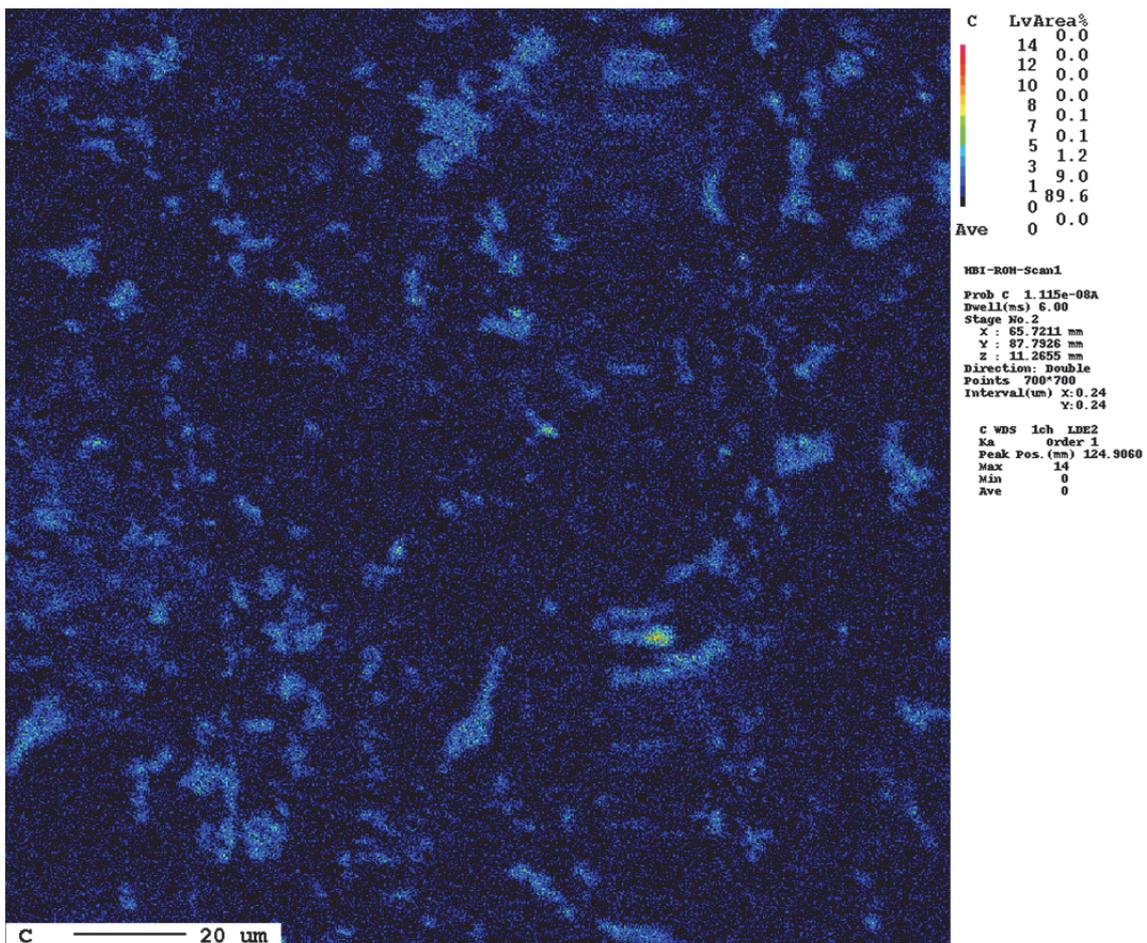


Abbildung 6-10: Mikrosonden-Aufnahme des Kohlenstoffs der Roh-HBI-Probe.

Die Überprüfung des Eisengehalts in der Roh-HBI-Probe illustriert **Abbildung 6-11**. Hier zeigt sich, wie schon zuvor erwähnt und durch die chemische Analyse bestätigt, dass etliche NME im Rohmaterial vorhanden sind. Jene, die prozentuell am stärksten auftreten, sind SiO_2 (~4m. %), CaO (~1m. %) und Al_2O_3 (~1m. %).

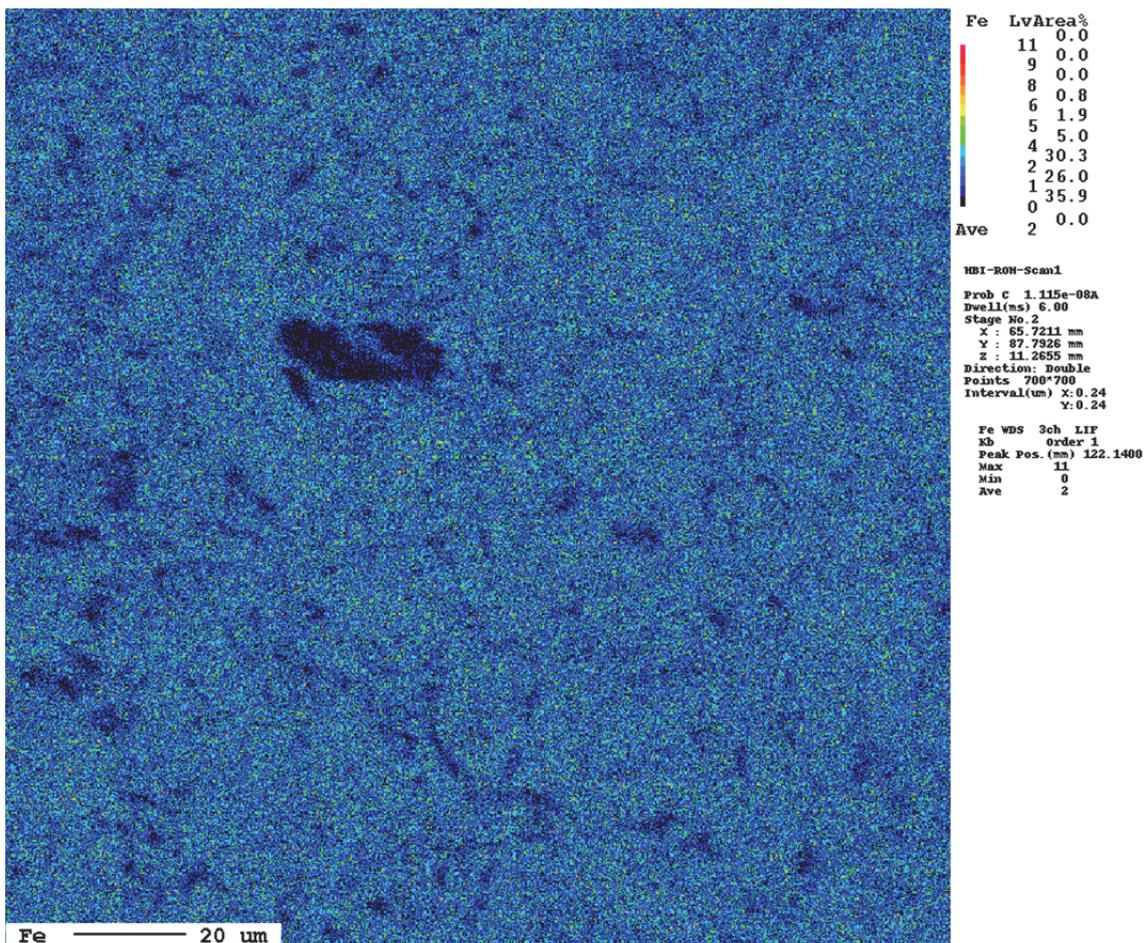


Abbildung 6-11: Mikrosonden-Aufnahme des Eisens der Roh-HBI-Probe.

6.4.2 Versuch 1

Nachfolgende **Abbildung 6-12** veranschaulicht die Aufzeichnung der Probe des ersten Versuchs bei 850 [°C]. Was deutlich auffällt sind die farblichen Unterschiede der Eisenmatrix. Dieser Effekt geht auf die unterschiedlichen Pellets zurück, welche durch die Brikettierung zusammengepresst werden. Der linke untere Bereich gehört zu der verwendeten Einbettmasse.

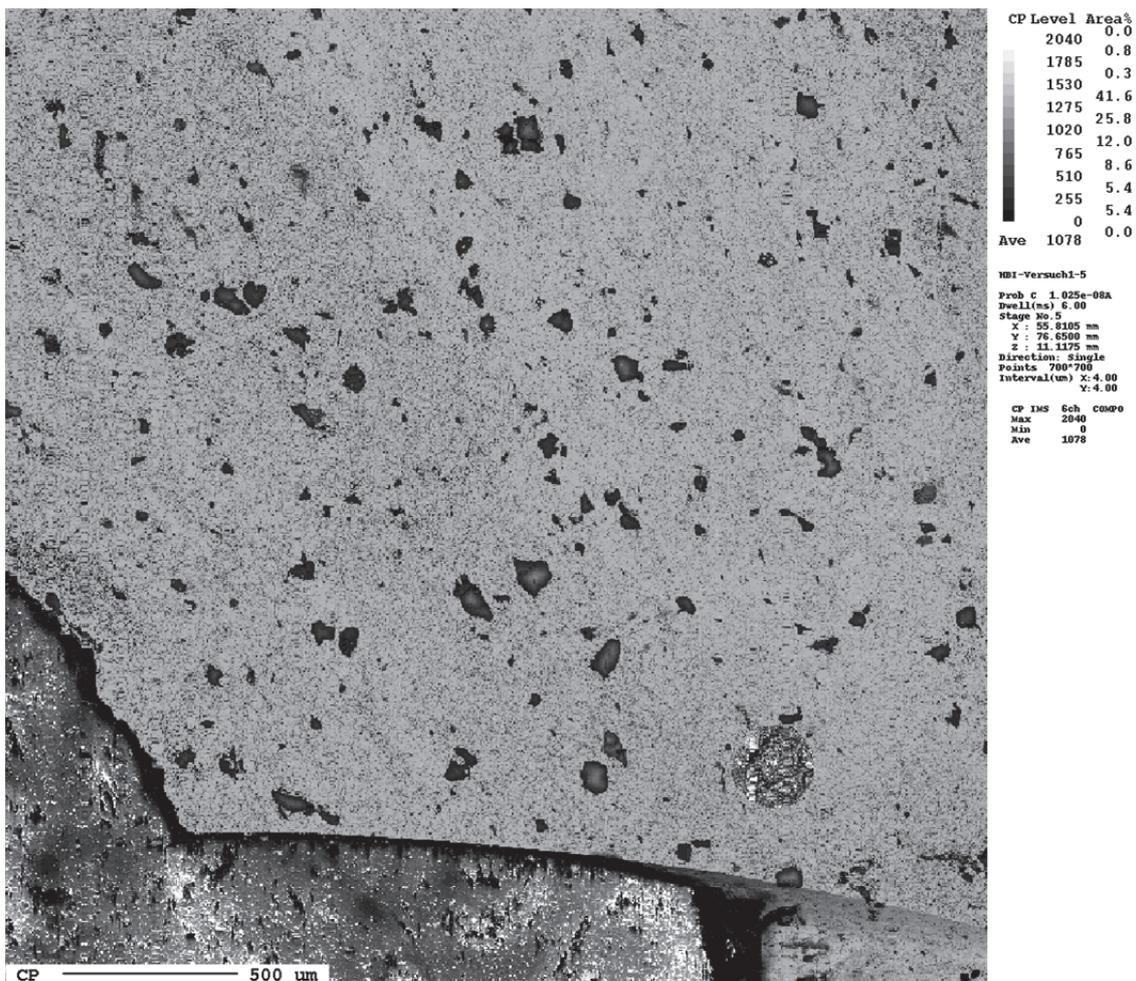


Abbildung 6-12: Mikrosonden-Aufnahme der HBI-Probe aus Versuch 1.

Die Verteilung des Kohlenstoffs in der Probe des Versuchs 1 zeigt **Abbildung 6-13**. Hier verdeutlichen sich die beiden Bereiche, welche auch schon im vorherigen Bild wahrnehmbar sind. Die schwarzen Flächen beinhalten fast keinen Kohlenstoff. Die blaue kreis- bzw. kugelartige Fläche in der rechten unteren Ecke des Bildes offenbart eine Graphitkugel. Durch die metallographische Präparation wurde diese jedoch herausgerissen. Die Tatsache, dass selbst am Rand der HBI-Stücke noch blaue Flächen erscheinen, weist darauf hin, dass der beinhaltende Zementit nicht der hauptverantwortliche Kohlenstoffträger für die CO/CO₂-Produktion ist.

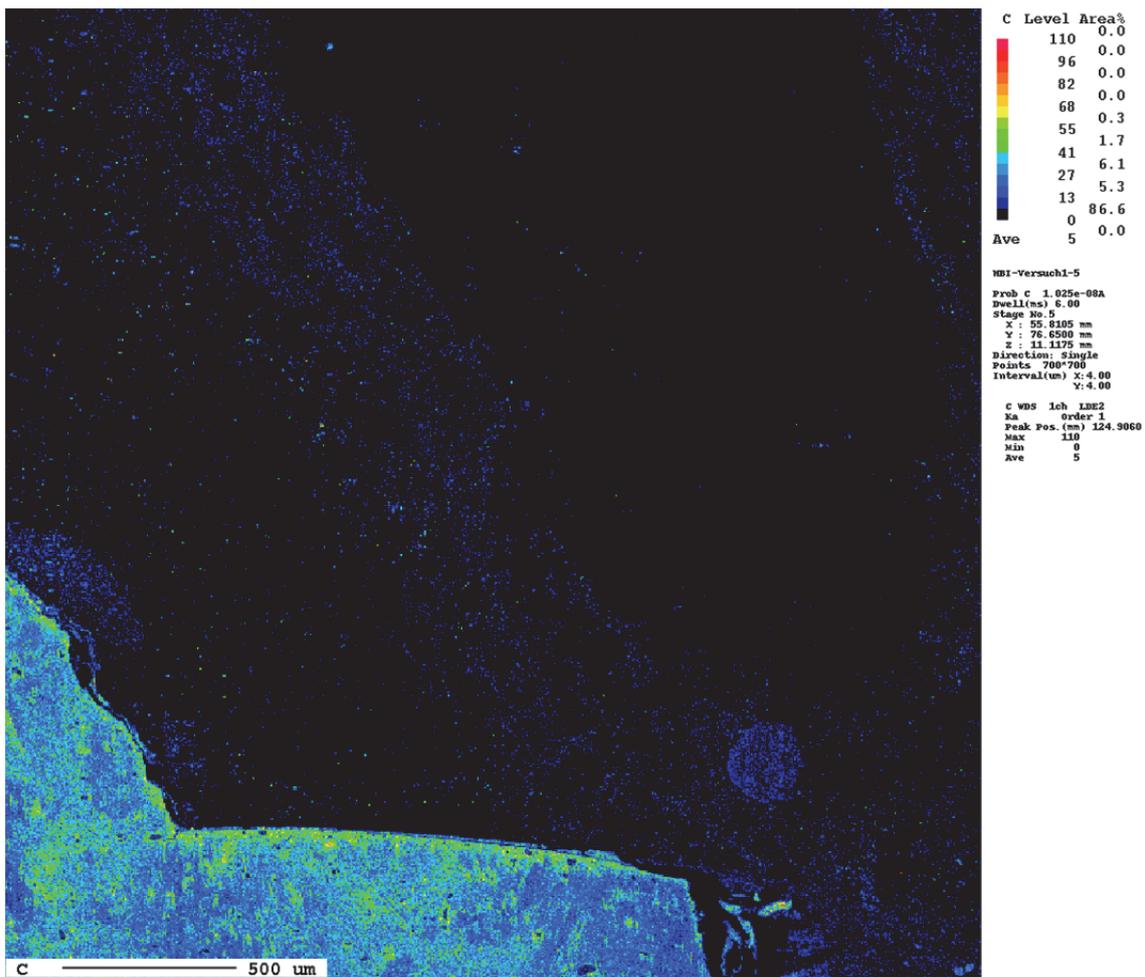


Abbildung 6-13: Mikrosonden-Aufnahme des Kohlenstoffs der HBI aus Versuch 1.

Abbildung 6-14 illustriert das Ergebnis der Messung des Eisengehalts. Aus diesem Bild können keine markanten Informationen entnommen werden, außer dass die kreisähnliche Fläche fast kein Eisen enthält.

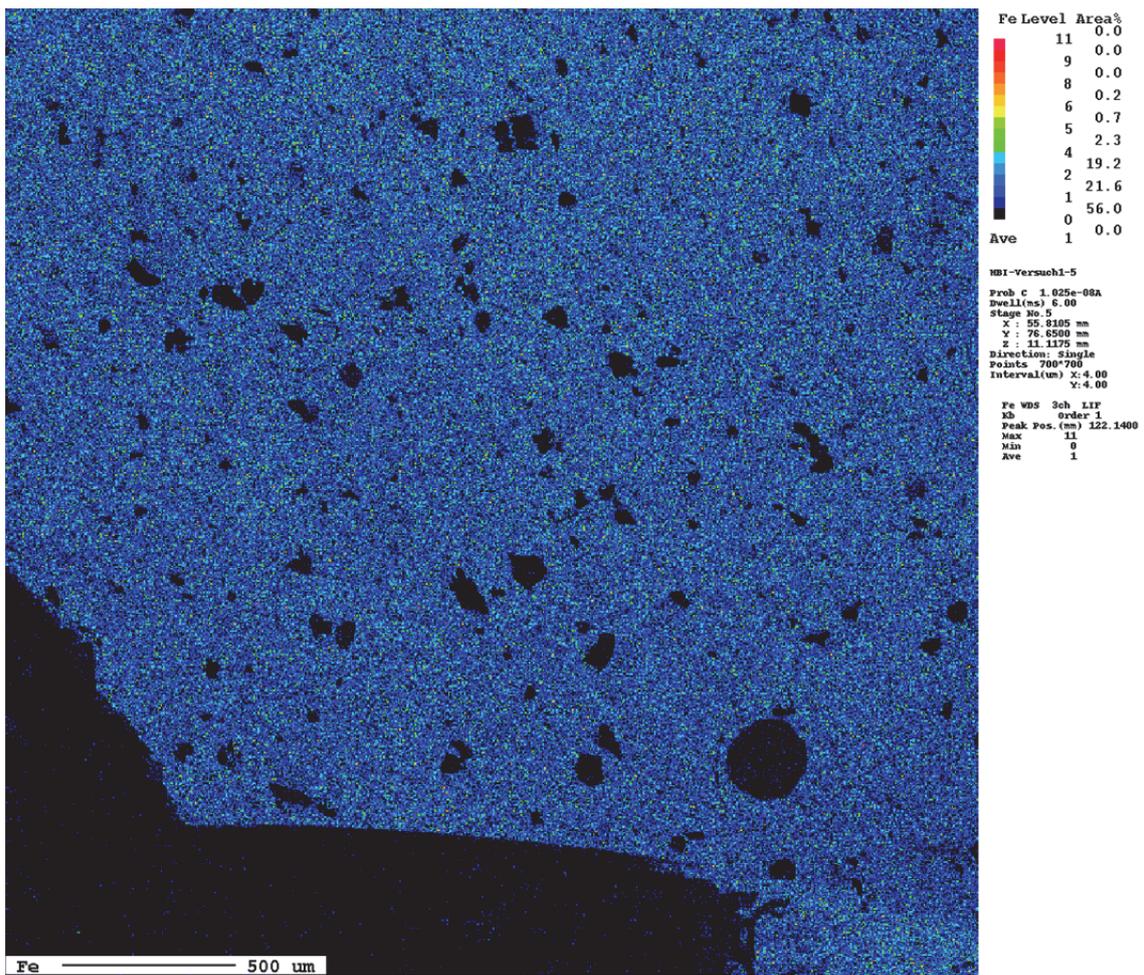


Abbildung 6-14: Mikrosonden-Aufnahme des Eisens der HBI-Probe aus Versuch 1.

6.4.3 Versuch 2

Abbildung 6-15 veranschaulicht die Randzone eines HBI-Stücks. Die unterschiedlichen Gehalte an Kohlenstoff in den reduzierten und anschließend gepressten Pellets lassen sich auch hier erkennen. In der unteren rechten Ecke des Bildes erscheint die Eisenmatrix wesentlich dunkler als die restliche Fläche.

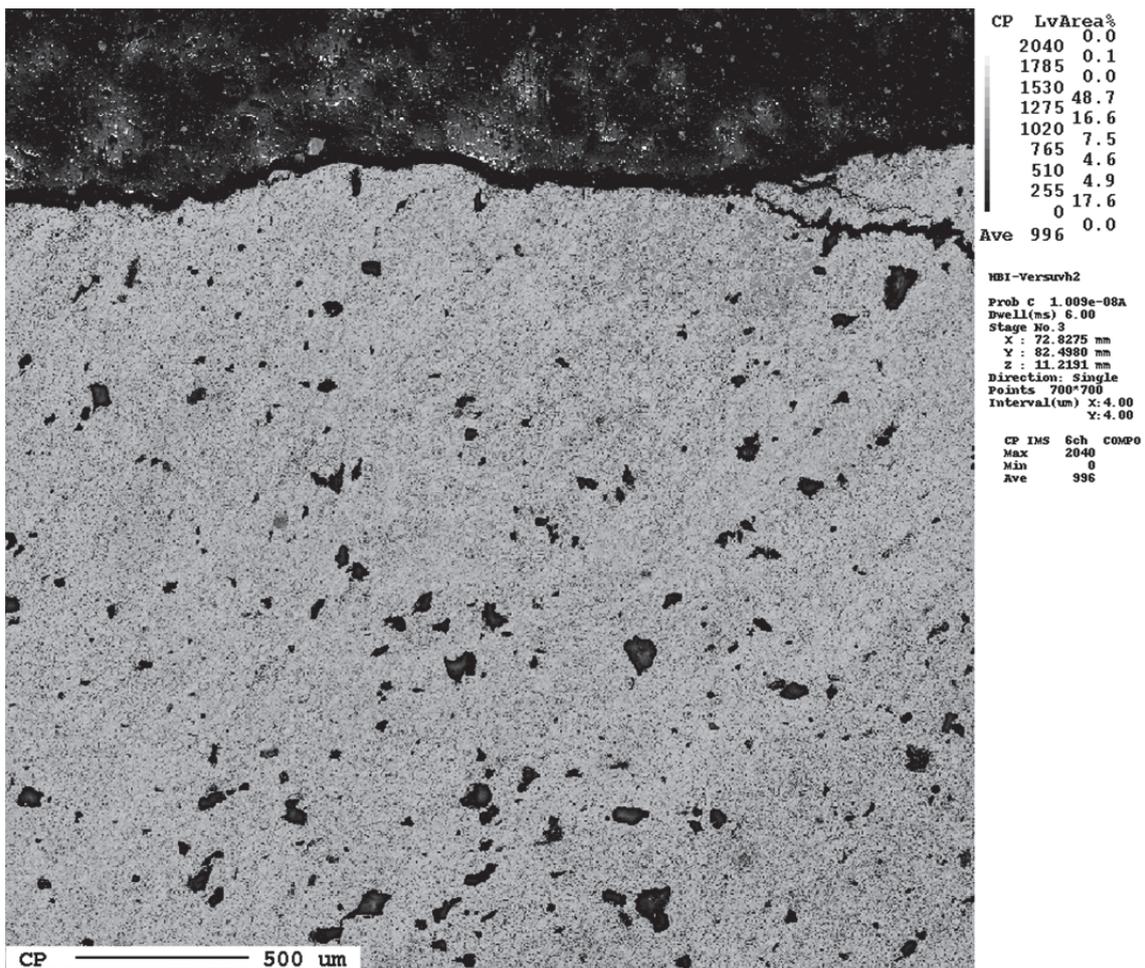


Abbildung 6-15: Mikrosonden-Aufnahme der HBI-Probe aus Versuch 2.

Abbildung 6-16 bestätigt diese Unterschiede durch die Kohlenstoff-Verteilung. Hier zeigt sich, dass durch das Zerkleinern des HBI's Randzonen entstanden sind, welche schon im Roh-Zustand einen geringeren Kohlenstoffgehalt beinhalteten. Das obere Fünftel des Bildes weist eine hellere Farbe auf, da Bakkelit (Kohlenstoffbasis) als Einbettmasse verwendet wird.

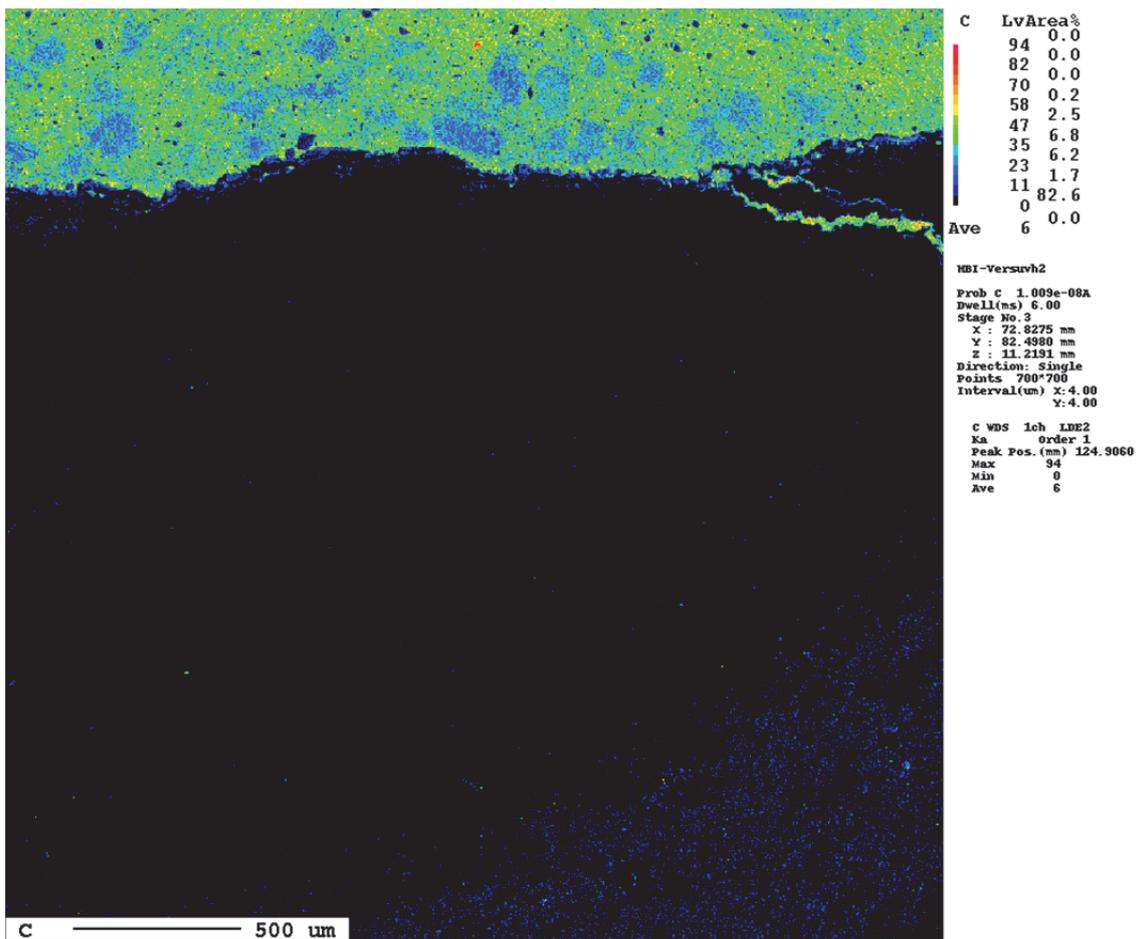


Abbildung 6-16: Mikrosonden-Aufnahme des Kohlenstoffs der HBI-Probe aus Versuch 2.

Die Ergebnisse der Bestimmung des Eisengehalts in **Abbildung 6-17** weist keine besonderen Merkmale auf. Es zeigt sich auch kein ersichtlicher Unterschied im Eisengehalt von der Randzone zur Mitte des HBI-Stücks hin.

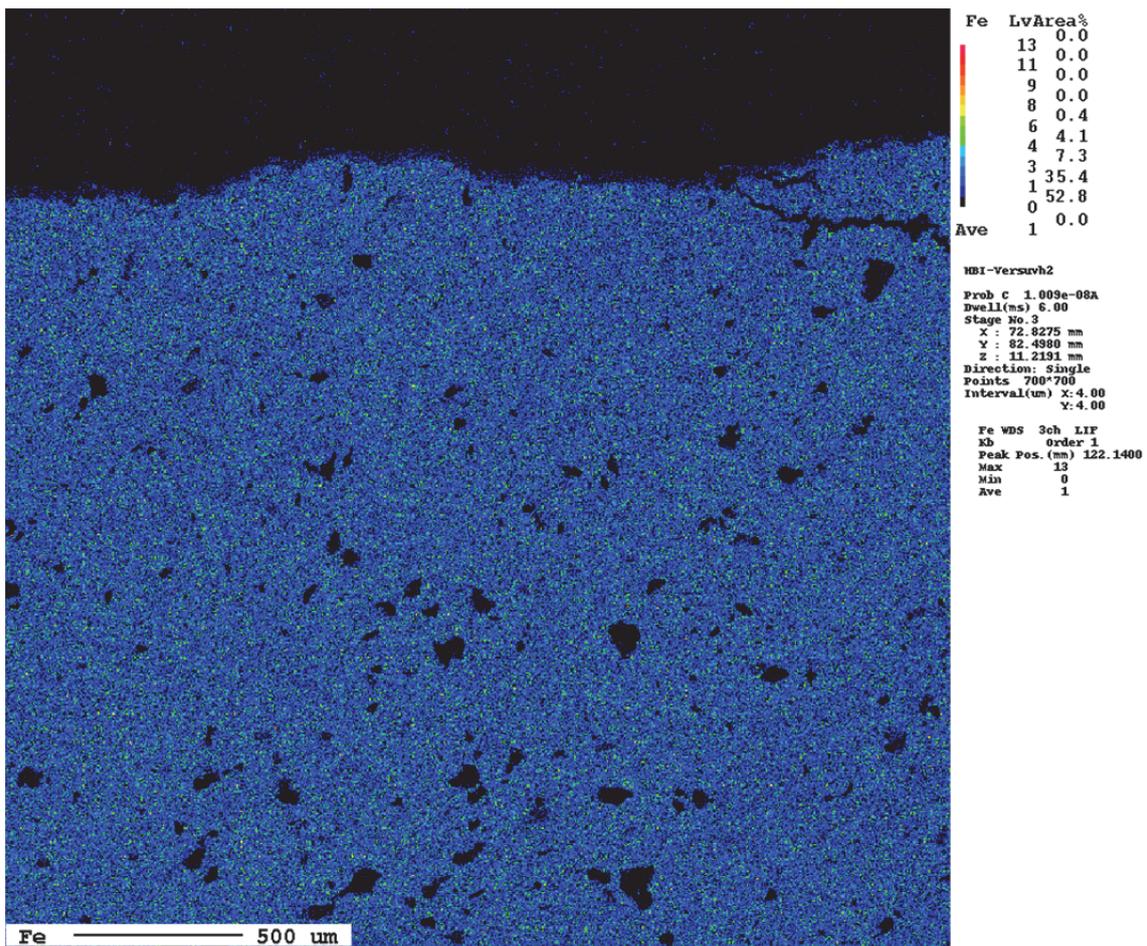


Abbildung 6-17: Mikrosonden-Aufnahme des Eisens der überprüften HBI-Probe aus Versuch 2.

6.4.4 Versuch 3

Abbildung 6-18 weist keine, gegensätzlich zu den vorherigen Aufnahmen, markanten farblichen Unterschiede der Eisenmatrix auf. Auch nach dem Versuch 3 bei 950 [°C] zeigen sich noch dunkelgraue Bereiche in dem Bild. Dies bedeutet, dass noch Wüstit in HBI vorliegt, welcher keine weitere Reduktion erfahren hat.

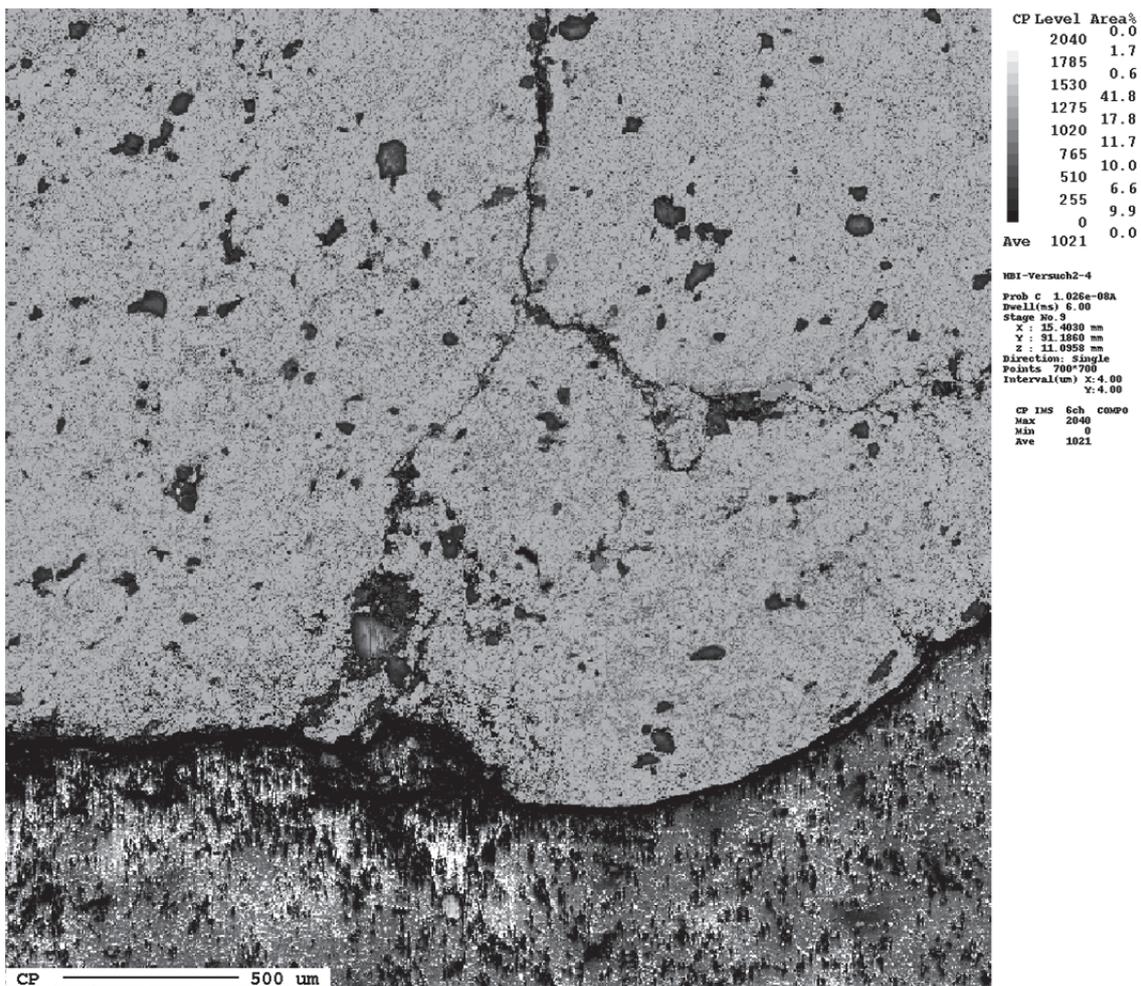


Abbildung 6-18: Mikrosonden-Aufnahme der HBI-Probe aus Versuch 3.

Abbildung 6-19 illustriert die Ergebnisse der Kohlenstoffmessung. In dieser Aufnahme zeigen sich erneut vereinzelte hellgrüne bzw. türkise Stellen, welche auf Graphit hinweisen. Der Verlauf des Kohlenstoffs auf der rechten Bildseite kann verschieden Hintergründe haben. Entweder hat sich der Kohlenstoff in Form von Graphit an den Korngrenzen abgelagert bzw. als Ruß an der Kornoberfläche.

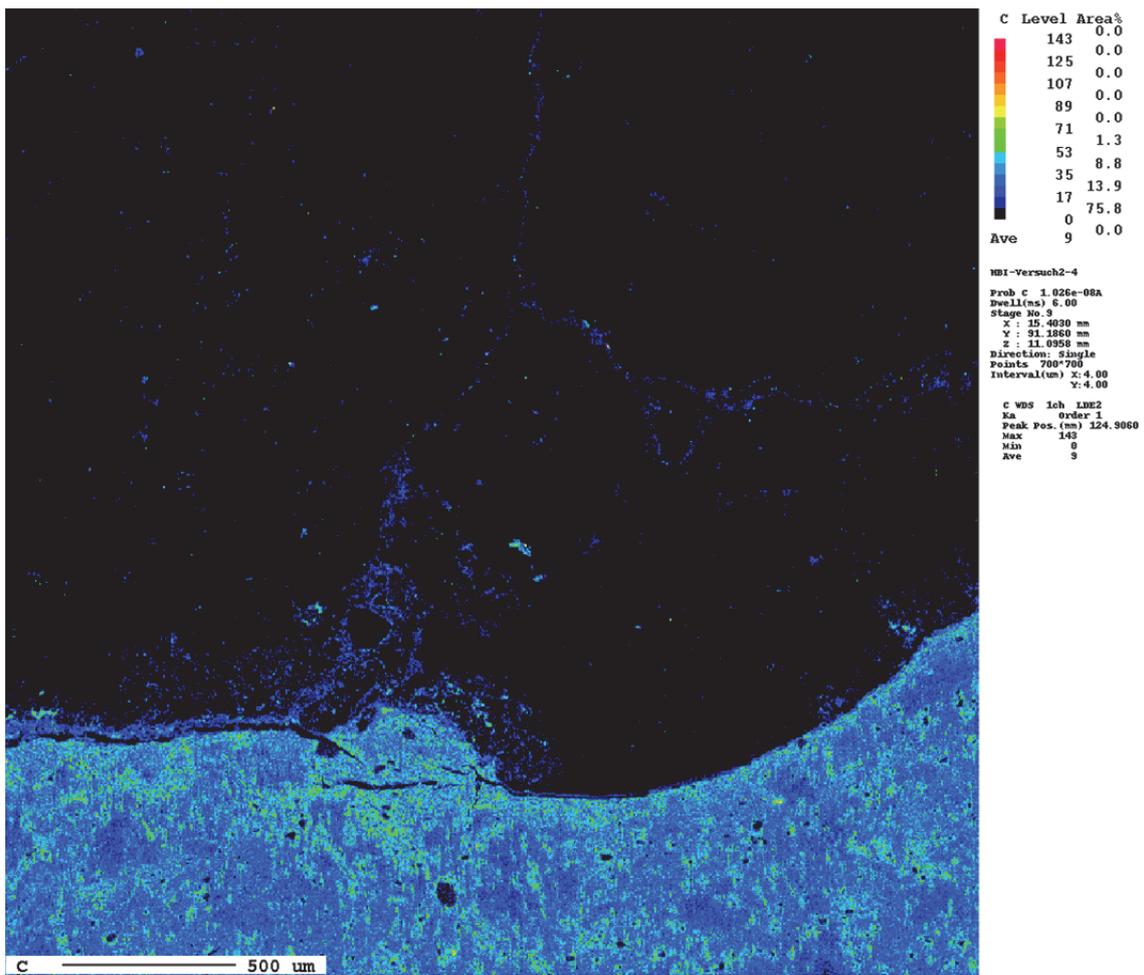


Abbildung 6-19: Mikrosonden-Aufnahme des Kohlenstoffs der HBI-Probe aus Versuch 3.

Den Gehalt an Eisen in der Probe aus Versuch 3 gibt **Abbildung 6-20** wieder. Hier zeigt sich, dass der Eisengehalt an den Korngrenzen niedriger liegt als im restlichen Bild. Der schwarze Bereich in der Nähe des Randes weist auf einen NME hin, da kein Eisen und ebenfalls kein Kohlenstoff zu detektieren ist.

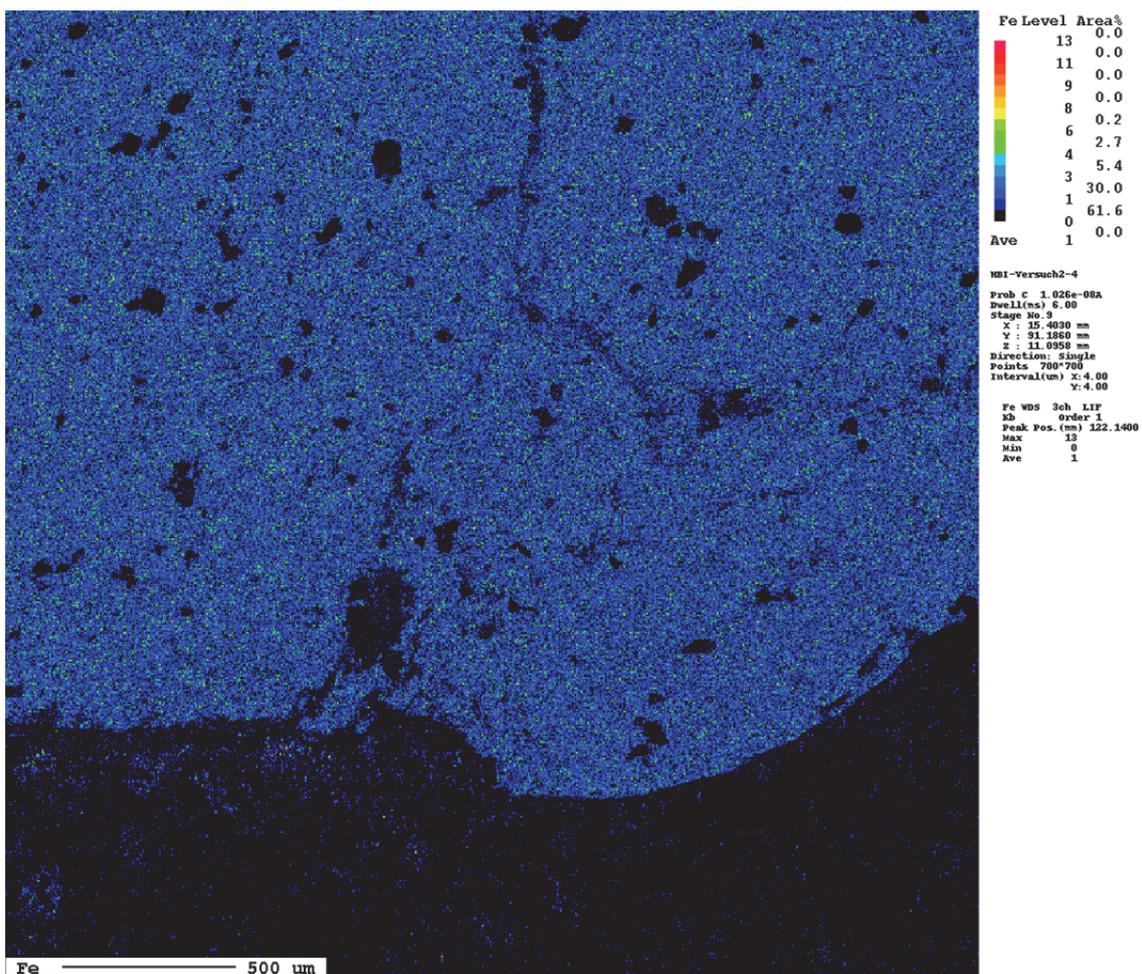


Abbildung 6-20: Mikrosonden-Aufnahme des Eisens der HBI-Probe aus Versuch 3.

7 Zusammenfassung und Diskussion

Dieses Kapitel fasst die erhaltenen Ergebnisse zusammen und diskutiert die auftretenden Phänomene.

7.1 Vergleich der Massenbilanz

Abbildung 7-1 veranschaulicht den Vergleich zwischen den drei Versuchen. Die Ergebnisse beruhen auf den Daten der chemischen Analyse. Im Falle des Sauerstoffs zeigt sich eine klare Tendenz. Mit steigender Temperatur sinkt der Gehalt an Sauerstoff, welcher im HBI in den unterschiedlichen Oxiden gebunden vorliegt. Beim Kohlenstoff bestätigt sich dieser Trend ebenfalls. Ausgenommen im letzten Versuch bei 950 [°C], hier ist der Wert des abgebauten Kohlenstoffes minimal größer als jener des zweiten Versuchs. Eine mögliche Erklärung bietet die Inhomogenität des Eisenschwammes, beziehungsweise die ungleichmäßige Verteilung des Kohlenstoffes. Des Weiteren liegen im HBI vier verschiedene Formen von Kohlenstoff vor, freier Kohlenstoff, gebundener Kohlenstoff (Fe_3C), Graphit und Charpartikel. Durch diese Vielfalt an Reaktionspartnern für den Sauerstoff lässt sich schwer vorhersagen welcher davon und vor allem in welcher Menge dieser in der eingesetzten Probemenge vorliegt. Somit besteht durchaus die Möglichkeit, dass im dritten Versuch eine niedrigere Menge an Charpartikel beziehungsweise an freien Kohlenstoff in der eingesetzten Probenmenge vorhanden war. Der Vergleich der abgebauten Masse an Kohlenstoff und Sauerstoff zeigt erneut die Proportionalität, dass mit erhöhter Temperatur eine stärkere Reduktion des HBI stattfindet.

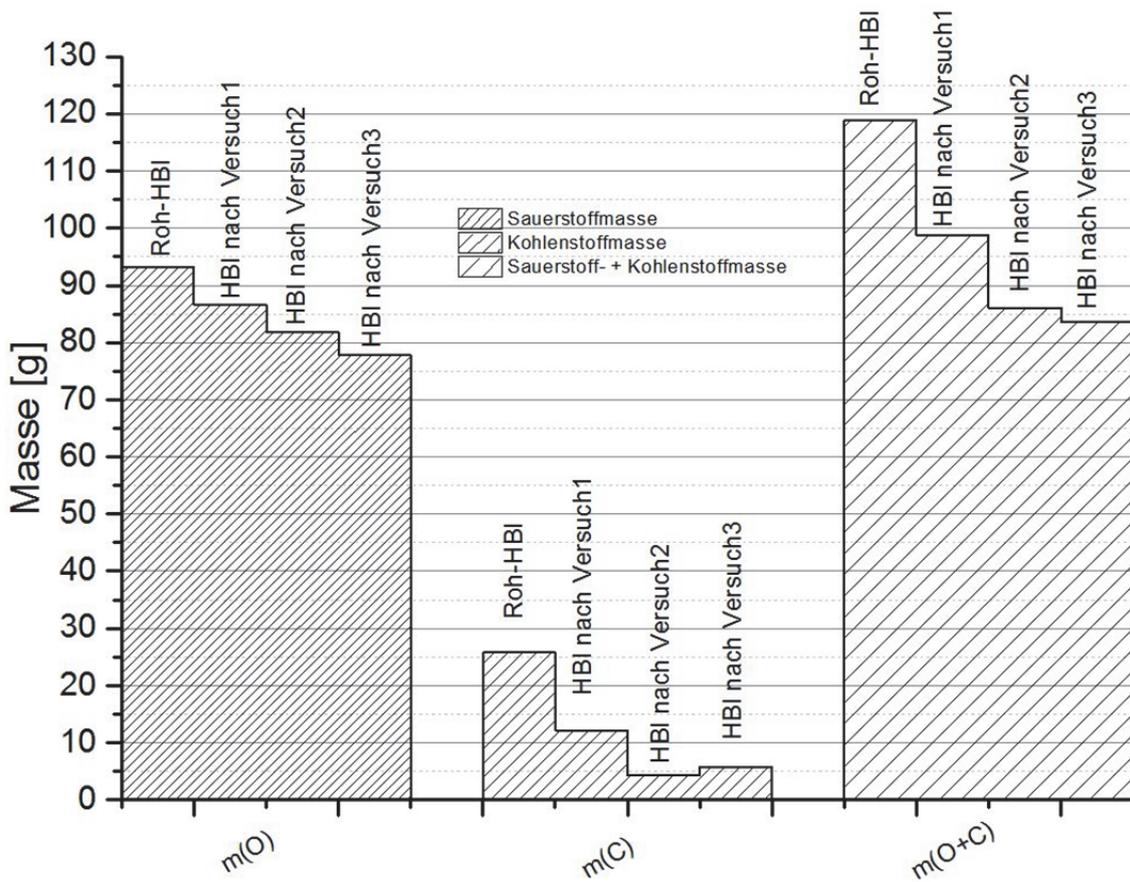


Abbildung 7-1: Vergleich der Massenbilanz der unterschiedlichen Versuche.

7.2 Vergleich der Sauerstoff-, Kohlenstoff-, Eisenoxidbilanz

Eine Zusammenfassung und ein Vergleich der erhaltenen Ergebnisse aus der chemischen Analyse beziehungsweise aus den Daten der Gasanalyse liefert **Abbildung 7-2**. Da die chemischen Analysedaten dieselben wie jene aus dem vorhergehenden Diagramm sind, zeigt sich im Falle des Kohlenstoffes der gleiche Abfall im letzten Versuch. Alle anderen Balken weisen jedoch auf eine klar ersichtliche Richtung hin. Laut den Ergebnissen der Gasanalyse verhält sich der Kohlenstoff- beziehungsweise Sauerstoffabbau proportional zu der Temperatur. Zu bemerken sei noch, dass die Menge an Sauerstoff, welche durch Reduktion der Eisenoxide mit Kohlenstoff freigesetzt wurde, nicht ausreicht um die entstandenen Mengen an Kohlenmonoxid und Kohlendioxid zu rechtfertigen. Beim ersten Versuch stammen lediglich 46,6 % des verbrauchten Sauerstoffes aus den reduzierten Eisenoxiden, im zweiten Versuch liegt der Wert bei 56,1 % und im letzten Versuch bei 51,7 %. Dieses Ergebnis lässt zwei mögliche Schlussfolgerungen beziehungsweise Erklärungen zu. Zum ersten könnte der benötigte Sauerstoff aus den vorhandenen Poren

des HBI's für die CO und CO₂-Entwicklung verantwortlich sein oder es hat sich bedingt durch die zuvor vorherrschende Atmosphäre (Luft) eine Grenzschicht mit dieser Zusammensetzung ausgebildet.

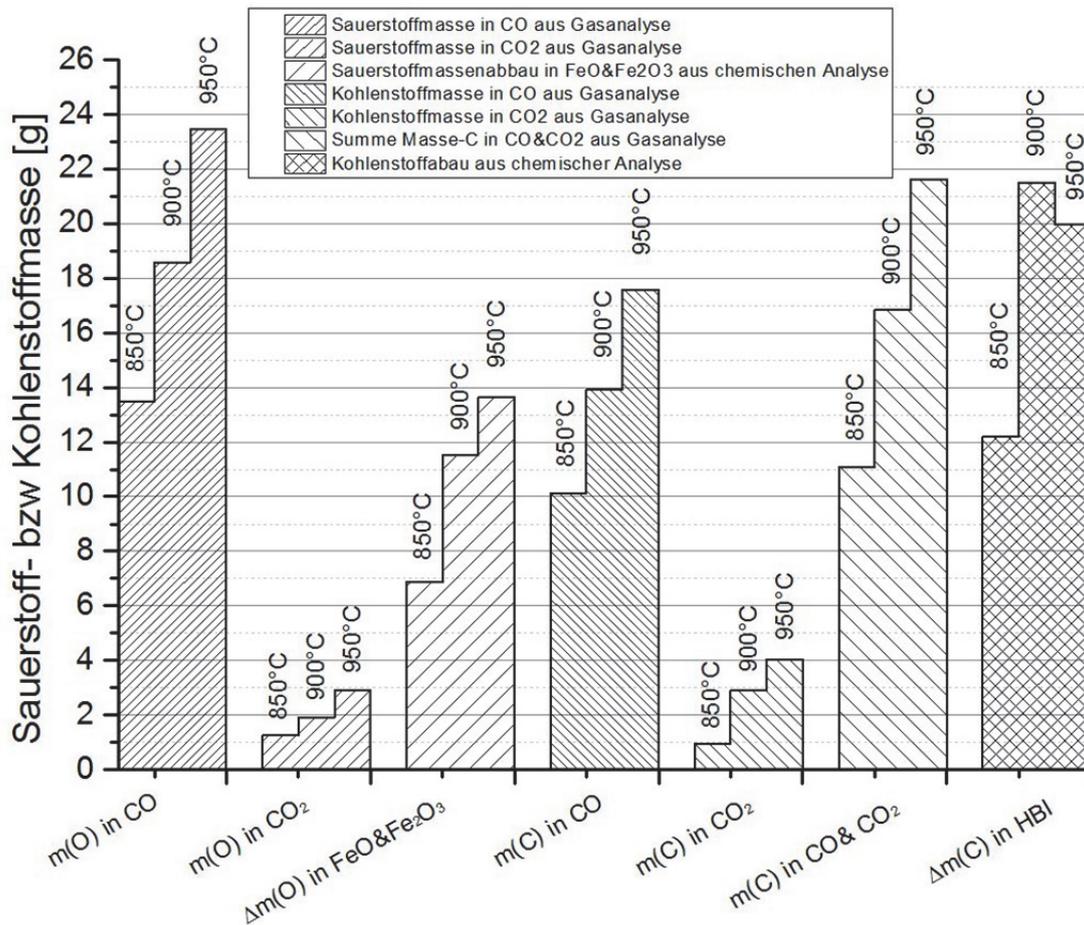


Abbildung 7-2: Vergleich zwischen Massenbilanz der Gasanalyse und der chemischen Analyse bei den verschiedenen Versuchen.

7.3 Vergleich der Starttemperaturen von CO und CO₂ und deren Maxima mit zugehöriger Temperatur der Versuch von Saarstahl AG und Montanuniversität Leoben

Um einen besseren Überblick der Randbedingungen und den Starttemperaturen der Gasentwicklung der verschiedenen Versuche zu bekommen, werden diese in den nachstehenden Unterpunkten miteinander verglichen.

7.3.1 Vergleich der Versuchsbedingungen

Die nachstehende **Tabelle 7-I** verdeutlicht, dass die gewählten Parameter wie Masse, Volumenstrom, Zieltemperatur und Haltezeit bei den Versuchen unterschiedlich waren, wodurch sich das Vergleichen der erhaltenen Ergebnisse als schwierig erweist. Zusätzlich hat die Positionierung der Thermoelemente bei den unterschiedlichen Versuchen vermutlich erheblichen Einfluss auf die erhaltenen Signale. Lediglich die Versuche in Leoben_V1 bis V3 weisen nur eine Parameteränderung auf, die der Temperaturerhöhung.

Tabelle 7-I: Randbedingung der verschiedenen Versuche.

Versuch	Masse- HBI	Zieltemperatur	Volumenstrom N ₂	Haltezeit
Einheiten	[kg]	[°C]	[l _N /min]	[h]
SAG_V-01	4,7	800	147	1
SAG_V-02	5,3	-	75	1,5
SAG_V-03	5,1	900	67	1,5
SAG_V-04	5,3	800	72	1
SAG_V-05	5,4	700	180	2,5
SAG_V-06	6	730	177	1
SAG_V-07	20,8	800	180	3
SAG_V-08	47,1	900-950	161	3
Leoben_V1	1,992	850	50	1
Leoben_V2	1,999	900	50	1
Leoben_V3	1,995	950	50	1
Vorversuch1- MUL	1,985	850	50	1
Vorversuch2- MUL	4,973	850	150	1
Vorversuch3- MUL	5,023	850	50	-

7.3.2 Vergleich der CO₂-Starttemperaturen (erster Signalanstieg, Vorpeak)

Tabelle 7-II veranschaulicht die Temperaturen wo erstmalig ein Anstieg der Kohlendioxid-Gasentwicklung entsteht. Die erhaltenen Werte weisen einen sehr großen Streuungsbereich auf. Dieser erstreckt sich von 41-295 [°C]. Wenn man davon ausgeht, dass bei den Saarstahl AG-Versuchen nur die höchste gemessene Temperatur (z.B.: die Kerntemperatur des Briketts 1 im ersten Versuch mit 149 [°C]) für den Anstieg des CO₂ verantwortlich ist, ergibt sich trotz alle dem ein Temperaturbereich von 47-295 [°C]. Begründen lassen sich diese Ergebnisse durch die hohe Inhomogenität des HBI's sowie die unterschiedliche Position der Temperaturmessung und die unterschiedlichen Versuchsbedingungen bei den einzelnen Versuchen.

Tabelle 7-II: CO₂-Starttemperaturen der verschiedenen Versuche.

Versuch	Start-Temperatur		
Einheiten	[°C]	[°C]	[°C]
	Brikett 1	Brikett 2	Brikett 3
SAG_V-01	149	100,6	127,5
SAG_V-02	Nicht gemessen		
SAG_V-03	182,9	172,9	138
SAG_V-04	102,7	107,8	105,4
SAG_V-05	Nicht gemessen		
SAG_V-06	Nicht gemessen		
SAG_V-07	(49,2)	(46,8)	114
	Schüttung1	Schüttung2	
SAG_V-08	47	41	
	Siebtemperatur		
Leoben_V1	137		
Leoben_V2	222		
Leoben_V3	127		
	Temperatur-Probe		

Vorversuch1-MUL	295
Vorversuch2-MUL	288
Vorversuch3-MUL	247

7.3.3 Vergleich der CO-Starttemperaturen (erster Signalanstieg, Vorpeak bzw. Hauptpeak wenn Vorpeak nicht vorhanden)

Auch die Daten in **Tabelle 7-III**, welche den ersten CO-Signalanstieg wiedergeben, weisen eine weite Streuung auf. Die Werte liegen in einem Bereich zwischen 110,2-609,4 [°C]. Die eingeklammerten Temperaturwerte des Versuchs SAG_V-07 begründen sich durch die hohen Unterschiede zwischen den Briketttemperaturen, welche vermutlich auf defekte Thermoelemente (Brikett 1 und Brikett 2) hindeuten. Diese Daten liefern keinen ersichtlichen Anhaltspunkt, ab welcher Temperatur nun ein generelles Einsetzen der CO-Entwicklung stattfindet. Dieselben Gründe welche im vorhergegangenen Punkt stehen verursachen diese großen Differenzen.

Tabelle 7-III: CO-Starttemperaturen der verschiedenen Versuche.

Versuch	Start-Temperatur			
	Einheiten	[°C]	[°C]	[°C]
		Brikett1	Brikett2	Brikett3
SAG_V-01		379,5	301,4	351,7
SAG_V-02		564,3	562,1	551,6
SAG_V-03		526,2	525,6	507,9
SAG_V-04		167,6	176	176,9
SAG_V-05		557,3	529,7	465,4
SAG_V-06		609,4	592,6	605,4
SAG_V-07		(48,3)	(45,9)	110,2
		Schüttung1		Schüttung2
SAG_V-08		281,8		295,6

Siebtemperatur	
Leoben_V1	384
Leoben_V2	431
Leoben_V3	406
Temperatur-Probe	
Vorversuch1-MUL	560
Vorversuch2-MUL	575
Vorversuch3-MUL	508

7.3.4 Vergleich der CO₂-Starttemperaturen (zweiter Signalanstieg, Hauptpeak)

Tabelle 7-IV zeigt die Temperaturen wo der zweite CO₂-Signalanstieg passiert. Der Temperaturbereich unterliegt, gleich wie schon zuvor, einer großen Schwankung. Zwischen 165-663,7 [°C] ereignet sich der zweite Anstieg der Kohlendioxid-Gasentwicklung. Wenn nur die höchste Temperatur (zwischen Brikett 1 und Brikett 3) betrachtet wird, verringert sich die Streuung auf 334,8-663,7 [°C]. Diese Annahme scheint berechtigt zu sein, da die Temperatur die treibende Kraft für alle möglichen Reaktionen ist.

Tabelle 7-IV: CO₂-Starttemperaturen des zweiten Signals der verschiedenen Versuche.

Versuch	Start-Temperatur			
	Einheiten	[°C]	[°C]	[°C]
		Brikett1	Brikett2	Brikett3
SAG_V-01		590,8	553,8	596,5
SAG_V-02		Nicht gemessen		
SAG_V-03		663,7	655,1	640,2
SAG_V-04		608,8	614,3	603,2
SAG_V-05		Nicht gemessen		
SAG_V-06		Nicht gemessen		
SAG_V-07		(165)	(296,8)	580,6

	Schüttung1	Schüttung2
SAG_V-08	318,1	334,8
Siebtemperatur		
Leoben_V1		381
Leoben_V2		452
Leoben_V3		418
Temperatur-Probe		
Vorversuch1-MUL		614
Vorversuch2-MUL		615
Vorversuch3-MUL		563

7.3.5 Vergleich der CO-Starttemperaturen (Signalanstieg bei Hauptpeak)

Die zugehörigen Temperaturen bei dem zweiten Kohlenmonoxid-Anstieg stehen in **Tabelle 7-V**. Hier zeigt sich, dass die Versuche in Leoben keinen zweiten CO-Anstieg erfahren. Dies kann durch die Temperaturführung in den Versuchen von Saarstahl AG begründet werden. Da bei den Versuchen V-03 bis V-05 ein Halten der Temperatur von zirka 570 [°C] für eine Stunde erfolgt. Diese Temperaturführung zeigt jedoch, dass die CO-Entwicklung ab zirka 450 [°C] einsetzt. Weiters zeigt sich, dass sich beim Halten der Temperatur im Bereich von 570 [°C] eine annähernd konstante CO-Entwicklung einstellt, welche erst durch Erhöhung der Temperatur ansteigt. Dies erfolgte bei den andern Versuchen nicht, da der Temperaturanstieg kontinuierlich auf die Zieltemperatur geschieht. Die Streuung der Temperaturen liegt im Bereich zwischen 447,9-604,3 [°C], hier wurde wieder angenommen, dass nur die höchste Temperatur der Briketts für den Anstieg verantwortlich ist.

Tabelle 7-V: CO-Starttemperaturen des zweiten Signals der verschiedenen Versuche.

Versuch	Start-Temperatur		
Einheiten	[°C]	[°C]	[°C]
	Brikett1	Brikett1	Brikett1

SAG_V-01	379,5	301,4	351,7
SAG_V-02	564,3	562,1	551,6
SAG_V-03	579,2	579,6	575,8
SAG_V-04	439,4	446	447,9
SAG_V-05	604,3	576,3	531
SAG_V-06	609,4	592,6	605,4
SAG_V-07	(127,5)	(199,7)	477,8
	Schüttung1		Schüttung2
SAG_V-08	609,4		592,6
	Siebtemperatur		
Leoben_V1		384	
Leoben_V2		431	
Leoben_V3		406	
	Temperatur-Probe		
Vorversuch1-MUL		560	
Vorversuch2-MUL		575	
Vorversuch3-MUL		508	

7.3.6 Vergleich der CO-Maxima und deren zugehörige Temperatur

Tabelle 7-VI veranschaulicht die erhaltenen Kohlenmonoxid-Maxima und deren zugehörige Temperaturen. Der zweite Versuch V-02 von Saarstahl wird hier nicht in die Interpretation einfließen, da das Einsatzmaterial keine Temperaturen über 600 [°C] erreicht. Der Streubereich der Temperatur liegt zwischen 682-792,7 [°C]. Der höchste Wert zwischen Brikett 1 und Brikett 3 wird als ausschlaggebend für das Maximum angenommen. Diese Schwankung von zirka 110 [°C] erklärt sich erneut durch die hohe Inhomogenität des HBI und die unterschiedlichen Prozessbedingungen zwischen den Versuchen. Bei SAG_V-03 stehen zwei Zeilen, da das CO-Maximum den Messbereich der Gasanalyse überschritt. Ein Vergleich der Ergebnisse der SAG_V-05 und SAG_V-06 zeigt, dass eine Erhöhung der Zieltemperatur von 700 [°C] auf 730 [°C] eine Verdoppelung des CO-Maximums bewirkt.

Einen möglichen Hintergrund bietet die α - γ -Umwandlung bei 723 [°C]. Die entstehenden Maxima lassen sich bedingt durch die unterschiedliche Einsatzmasse und Stickstoffvolumenströme nicht direkt vergleichen. Weiters ist die korrekte quantitative Gasanalyse aufgrund der unterschiedlichen Versuche und Messmethoden nicht zwingend gegeben.

Tabelle 7-VI: Vergleich der Kohlemonoxid-Maxima der verschiedenen Versuche.

Versuch	CO- Maximum	Start-Temperatur		
Einheiten	[Vol. %]	[°C]	[°C]	[°C]
		Brikett1	Brikett2	Brikett3
SAG_V-01	2,399	716,4	728	749,6
SAG_V-02	0,025	577,8	576,3	569,8
SAG_V-03	3,143	726,9	726,4	713,4
SAG_V-03	3,143	758,6	744,3	731,6
SAG_V-04	2,897	738,9	740,3	733
SAG_V-05	0,423	696,3	672,8	605,5
SAG_V-06	0,985	708,5	697,8	706,7
SAG_V-07	2,349	(646,7)	(726,4)	792,7
		Schüttung1	Schüttung2	
SAG_V-08	9,5	713,2	729,3	
		Siebtemperatur		
Leoben_V1	1,7	682		
Leoben_V2	1,88	704		
Leoben_V3	2,61	705		
		Temperatur-Probe		
Vorversuch1- MUL	2,03	773		
Vorversuch2- MUL	1,49	773		

Vorversuch3-

MUL

1,52

753

7.3.7 Vergleich der CO₂-Maxima und deren zugehörige Temperatur

Die erhaltenen Kohlendioxid-Maxima und deren Temperaturen illustriert **Tabelle 7-VII**. Zum Vergleichen der Temperaturen werden, wie schon zuvor, nur die höchste Brikett- bzw. Schüttungstemperatur herangezogen. Die Streuung der Werte liegt in einem Bereich von 598-767 [°C]. Diese Spanne von zirka 170 [°C] kann erneut auf die nicht homogenen Briketts und die unterschiedlichen Versuchsparameter zurückgeführt werden. Die CO₂-Maxima können auf Grund der unterschiedlichen Einsatzmasse und der verwendeten Stickstoffvolumenströme nicht direkt verglichen werden.

Tabelle 7-VII: Vergleich der Kohlendioxid-Maxima der verschiedenen Versuche.

Versuch	CO ₂ - Maximum	Start-Temperatur		
Einheiten	[Vol. %]	[°C]	[°C]	[°C]
		Brikett1	Brikett2	Brikett3
SAG_V-01	0,65	716,4	728	749,6
SAG_V-02	-	-	-	-
SAG_V-03	0,55	725,6	722,1	708,3
SAG_V-03	0,55	747,1	741,3	729
SAG_V-04	0,57	730,3	732,7	724,6
SAG_V-05	-	-	-	-
SAG_V-06	-	-	-	-
SAG_V-07	0,78	(343,1)	(574,9)	728,5
		Schüttung1	Schüttung2	
SAG_V-08	2	702,1	718	
		Siebtemperatur		
Leoben_V1	0,22	598		

Leoben_V2	0,27	664
Leoben_V3	0,41	648
Temperatur-Probe		
Vorversuch1- MUL	0,49	767
Vorversuch2- MUL	0,35	750
Vorversuch3- MUL	0,47	753

7.4 Abschließende Diskussion und Ausblick

Dieser Unterpunkt soll ein Fazit und einen Ausblick über die beobachteten Phänomene und deren Auftreten liefern. An dieser Stelle sei schon vorweggenommen, dass bedingt durch eine hohe Inhomogenität und das Vorhandensein mehrerer Kohlenstoffquellen, welche für CO- beziehungsweise CO₂-Bildung verantwortlich sind, keine genaue Abschätzung getroffen werden kann, welche Kohlenstoffquelle schlussendlich für die produzierten Gases verantwortlich ist. Die Komplexität des Kohlenstoffs liegt darin, dass der Kohlenstoff verschieden gebunden oder frei vorliegt. Nach intensiver Recherche kann keine Aussage über die Bindungskräfte zwischen den Kohlenstoffformen getroffen werden. Eine selbst erstellte Hypothese über die Reaktivität der unterschiedlichen Bindungen lautet: Bis zu einer Temperatur von 723 [°C] sollte nur der freie Kohlenstoff für die Bildung von CO oder CO₂ verantwortlich sein, da dieser die höchste Reaktivität beziehungsweise die geringste Energieaufwendung benötigt, um zu reagieren. Die Auswertung der chemischen Analysen zeigen jedoch, dass der Gehalt an freiem Kohlenstoff nicht wie zuvor angenommen vollständig abgebaut wurde. Diese Tatsache widerlegt die zuvor aufgestellte Theorie. Laut Moon et al. [51] sinkt die Reaktivität des Kohlenstoffträgers von Char (höchste Reaktivität) bis Koks zu Graphit. Im Fall dieser Arbeit liegt, bedingt durch den Herstellungsprozess des HBI's, Kohlenstoff in Form von Char (freier Kohlenstoff), Graphite (Kohlenstoffbindung), gebunden in Form von Zementit (Fe₃C) und gelöst im Eisen ($\alpha_{\text{Fe}} = 0,02 \text{ \% C}$ und $\gamma_{\text{Fe}} = 2,06 \text{ \% C}$) vor. Ebenfalls besteht die Möglichkeit, dass der Kohlenstoff im Eisengitter des

Martensits (durch die hohe Abkühlgeschwindigkeit beim Pressen des HBI) zwangsgelöst vorliegt. Wie sich die Mobilität (Diffusion) des Kohlenstoffs beim Aufheizen eines Martensits ändert (bedingt durch die Änderung des Gitters von trz->kfz) ist unklar. Die Klärung dieser Punkte würde das Auftreten der Phänomene maßgebend unterstützen und fördern.

Ein ebenfalls sehr hinderlicher Punkt für die Aufklärung eines besseren Verständnisses der Ereignisse ergibt sich durch die fehlenden Massen an Sauerstoff, welche für die entstandene CO beziehungsweise CO₂-Produktion erforderlich ist. Hierbei könnten mehrere verschiedene Quellen für Sauerstoff aufgezählt werden. Erstens bedingt durch Grenzschichtphänomene bzw. Oxidschichten könnte der Sauerstoff für den ersten CO₂-Peak verantwortlich sein. Der Sauerstoff, der bedingt durch die Reduktion der Eisenoxide freigesetzt wird, reicht nicht aus um die entstandene Menge an CO und CO₂ zu produzieren. Eine mögliche und sehr wahrscheinliche Erklärung liefert die hohe Porosität des Eisenschwammes, wodurch sich eine Kompensation des fehlenden Sauerstoffs ergeben könnte. Bei der Zerkleinerung der Briketts zeigten sich (unterschiedlich zwischen den einzelnen HBI) rote Stellen im Inneren. Diese weisen auf Rost hin was auch als Eisenhydroxid (Goethit) bezeichnet wird. Die chemische Formel lautet FeOOH, somit handelt es sich um dreiwertiges Eisen. Die chemischen Analysen beziehen sich auf das zweiwertige Eisen und daraus wird das dreiwertige Eisen errechnet. Hierbei können einschneidende Fehler passieren. Da die Menge an Eisenhydroxid nicht bekannt ist, könnte dies eine denkbare Erklärung für den fehlenden Sauerstoff darstellen.

Die Diffusion spielt hier einen großen und bedeutenden Einflussfaktor. Bedingt durch die geringere Packungsdichte des kubisch raumzentrierten α -Eisens gegenüber dem kubisch flächenzentrierten γ -Eisen, entsteht eine bessere oder leichtere Diffusion des Sauerstoffs und der Kohlenstoffatome. Dies bedeutet, dass der Ferrit bei höheren Temperaturen schneller die Reaktionspartner für die CO- und CO₂-Produktion zum Reaktionsort liefern kann als Austenit bei moderaten Temperaturen. Folgedessen könnte das Phänomen des geringeren Kohlenstoffabbaus im dritten Versuch bei 950 [°C] durch die höhere Kohlenstofflöslichkeit im γ -Gebiet erklärt werden. Um diese Vermutung zu bestätigen beziehungsweise zu widerlegen, müssten weiter Versuche durchgeführt werden.

Eine der grundlegenden Fragen dieser Arbeit liegt darin, wie oder warum die Boudouard Reaktion schon bei geringen Temperaturen abläuft. Zur Beantwortung sind dafür mehrere Einflussparameter zu berücksichtigen. Die Reaktion weist eine starke Druckabhängigkeit auf, wobei sich diese nicht nur auf den Gesamtdruck von $p_{CO} + p_{CO_2}$ sondern auch auf die restlichen Gase (wie N₂ bei diesen Versuchen) bezieht. Des Weiteren spielt ebenfalls das

Verhältnis von $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$ einen entscheidenden Faktor, ob sich CO bildet oder ob sich

Kohlenstoff abscheidet. Für die Boudouard Reaktion gibt es auch Katalysatoren, welche ebenfalls einen wesentlichen Beitrag für das Ablaufen der Reaktion innehaben. Im Falle dieser Reaktion sind die katalysierenden Medien beispielsweise metallisches Eisen, Eisenoxid und Ca^{2+} . Da das eingesetzte HBI jedoch herstellungsbedingt kein homogenes Material darstellt, lässt sich nur schwer vorhersagen beziehungsweise nachvollziehen ob oder wie weit die vorhandenen Katalysatoren die Entstehung von CO beziehungsweise CO_2 beeinflussen.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die chemische Zusammensetzung des eingesetzten Materials. Hier sei auf die Literatur zur karbothermischen Reduktionen verwiesen, nach der der Gehalt an MnO beziehungsweise NiO einen Einfluss haben. Laut Abdel Halim K. S. [71, 72] sinkt die Reduktionsrate bei Anwesenheit beziehungsweise Steigerung des Manganoxidgehaltes. Zurückführen lässt sich dies auf innere mikrostrukturelle Änderungen bedingt durch MnO. Im Fall des NiO zeigt sich das Gegenteil, denn mit Anwesenheit dieses Oxides steigt die Reduktionsrate, hier liegt der Hintergrund ebenfalls in der Beeinflussung der morphologischen Struktur. Die von Abdel Halim K. S. [71, 72] durchgeführten Experimente beziehen sich lediglich auf die karbothermische Reduktion bzw. Reduktionskinetik. An dieser Stelle sei anzumerken, dass die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche bedingt durch die Inhomogenität des HBI, die hohe Porosität und die herstellungsbedingten Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung als ein weitaus komplexeres System zu beurteilen sind.

Der Einfluss der Boudouard-Reaktion zeigt sich ebenfalls dadurch, dass die CO-Maximalwerte im Bereich zwischen 682-792 [°C] entstehen. Anschließend sinkt der CO-Gehalt kontinuierlich gegen Null. Eine Erklärung dafür liefert die Tatsache, dass diese Reaktion endotherm ist. Dies bedeutet, dass die Wärme bzw. Energie verbraucht wird um ein Ablaufen zu ermöglichen. Der Knick-Punkt bei zirka 750 [°C] bei den Versuchen 1 bis 3 könnte durch den Start der Boudouard-Reaktion entstehen. Was heißen soll, dass diese Reaktion den geschwindigkeitslimitierenden Schritt darstellt. Dadurch werden möglicherweise die restlichen Reaktionen behindert, da die notwendige Energie für den Ablauf der Boudouard-Reaktion benötigt wird, wodurch die CO-Produktion sinkt. Bei Betrachtung des Richard-Ellingham Diagrammes zeigt sich, dass thermodynamisch gesehen ab einer Temperatur von zirka 700 [°C] der ΔG -Wert dieser Reaktion negativ wird.

Die metallographische Untersuchung zeigte, dass Zementit sowohl in den Randzonen der HBI-Stücke als auch in der Mitte zu finden ist. Dies lässt vermuten, dass sich dieser nicht

bzw. nur in geringem Maß an der CO/CO₂-Produktion beteiligt. Um dies zu bestätigen, müssten Untersuchungen zur Bestimmung des prozentuellen Anteils an Fe₃C im Roh-HBI und in den Proben nach den Versuchen angestellt werden. Eine weitere zu klärende Frage ist, ob die Menge an freiem Kohlenstoff (Char, Ruß) und Graphit ausreicht, um die entstehende Menge an CO und CO₂ zu produzieren.

Als abschließende Bemerkung sei erwähnt, dass diese Arbeit einen ersten Einblick in diese Thematik darstellt. Die Bedeutung der Erforschung dieser Phänomene könnte von großem Nutzen für die Industrie sein. So besteht neben dem Aufheizen des HBI für Folgeprozesse z.B. auch die Möglichkeit, das verwendete Gas beim HBI-Pressen im Kreislauf zu führen, um eine Reoxidation zu verhindern bzw. höhere Reduktionsgrade des Eisenschwamms zu erreichen. Dies erfordert jedoch vertiefte Forschungsaktivitäten, um die zugrundeliegenden physikalisch-chemischen Phänomene zu erklären. Eine Problematik stellt die Inhomogenität des HBI's dar, die mit den richtigen Randbedingungen gelöst werden könnte.

Literaturverzeichnis

- [1] http://universal_lexikon.deacademic.com/228986/Direktreduktionsverfahren (Abgerufen am 30.Jänner.2013).
- [2] Gudenau, H.W. und Assistenten: Schmelzreduktion, Institut für Eisenhüttenkunde, RWTH Aachen, 1981.
- [3] Steffen, R. und Lüngen, H.B.: Stand der Direktreduktion von Eisenerzen zu Eisenschwamm, Stahl und Eisen 108 (1988) Nr. 7, S. 339-343.
- [4] Gudenau, H.W. und Jochhaus, J.: Alternative Stahlerzeugung I, Institut für Eisenhüttenkunde Metallurgie von Eisen und Stahl der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 1997.
- [5] Steffen, R. and Lüngen, H.B.: Study of the Status of Direct Reduction Venezuela, a major supplier of Iron ore and DRI to the world market, Fachausschussbericht 1.019 Düsseldorf, (1994).
- [6] Steinmetz, E; Steffen, R. und Thielmann, R.: Stand und Entwicklung der Verfahren zur Direktreduktion und Schmelzreduktion von Eisenerzen, Stahl und Eisen 106 Nr.9, (1986), S. 421-429.
- [7] Steffen, R.: Direct reduction and smelting reduction – an overview, Steel Research 60 Nr. 3+4, (1989), pp. 96-103.
- [8] Traulsan, H.; Schlebusch, D. und Bresser, W.: Markt- und Kundenorientierte Entwicklung neuer Prozesse im metallurgischen Anlagenbau – die Zirkulierende Wirbelschicht als Hochleistungsreaktor, 9. Aachner Stahlkolloquium, 13.-14.10.94, S. 67-76.
- [9] Kalla, U.; Pittel, K. und Steffen, R.: Entwicklung des Eisenschwammerzeugung in der Welt, Stahl und Eisen 100 Nr. 17, (1980), S. 985-972.

-
- [10] <https://www.MIDREX.com/uploads/documents/MIDREXStats2011-6.7.12.pdf> (Abgerufen am 5.Februar.2013).
- [11] <http://www.MIDREX.com/uploads/documents/MIDREXShaftBrochure2.pdf> (Abgerufen am 5.Februar.2013).
- [12] http://www.cpcb.nic.in/upload/NewItems/NewItem_102_SPONGE_IRON.pdf (Abgerufen am 5.Februar.2013).
- [13] Commission of the European Communities: Direktreduktion von Eisenerz, Verlag Stahleisen M. B. H., Düsseldorf, 1976.
- [14] Jahrbuch Stahl 1997, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, S. 209-255.
- [15] Klingelhöfer, H.J. und Rottenmann, G.: Stand der Entwicklung des MIDREX-Direktreduktionsverfahren, Stahl und Eisen 98 Nr.23, (1987), S. 1213-1218.
- [16] Carinci, G.G. and Lepinski, J.A.: Establishing Merchant Iron Plant in Malaysia, Fachberichte Hüttenpraxis, (1985), pp. 568.
- [17] N.N.: Keeping Pace with the Pacesetter, Direct from MIDREX, 4th Quarter (1986).
- [18] N. N.: High carbon DRI – a conflict of option, Steel Times International March, (1994), pp. 30-31.
- [19] Heinrich, P.; Knop, K. und Madlinger, R.: Stand und Entwicklungspotential der Direktreduktion mit dem HyL-III-Verfahren, Stahl und Eisen 110 Nr. 8, (1990), S. 75-82.
- [20] N. N.: HyL-III, Concepts of technological maturity, Steel Times International, (1991), pp. 23-26.
- [21] Heinrich, P.; Knop, K. and Madlinger, R.: Status of HyL-III-direct reduction technology, Metallurgical Plant and Technology Nr. 2, (1990), pp. 6-19.
- [22] Quintero, R.: HYL III: Status and Trends, Gorham/Intertech Conference on Iron & Steel Scrap, Scrap Substitutes and Direct Steel Making, Atlanta, (1995), pp. 1-14.
- [23] Becerra, J. and Duarte, P.: HYL ENERGIRON - The Most Economical Way to High Quality DRI, AISU – Arab Iron & Steel Union Conference 2007, Oman, (2007), pp. 1-14.
- [24] Berrun, J.: Coated Pellet, Hylsa, Technology Division: Research and Development, Monterey, N. L. Mexico, (1993).
- [25] Gudenau, H. W. und Assistenten: Vom Erz zum Stahl, Institut für Eisenhüttenkunde, RWTH Aachen, 1989.
- [26] Hassan, A. and Whioo, R.: Sidetur's role in the development of direct reduction in Venezuela, Report Nr. 1-018 of the Raw Material Committee of the VDEh, Düsseldorf, (1994).
- [27] Whipp, R. H.: FIOR Briquettes now a Reality, The 38th Electric Furnace Conference AIME, Pittsburgh, Pennsylvania, (1980).

- [28] Gisbert, E. y Gonzáles, E.: FIOR, la vía a utilizar en reducción directa los finos de mineral de hierro Reducción Y Fusion Directas, ILAFA, (1990).
- [29] Hassan, A. and Whipp, R.: The FINMET Process – development update, Garham/Intertech Iron and Steel Scrap, Scrap Substitutes and Direct Steelmaking conference, Atlanta, (1995), pp. 35-40.
- [30] N. N.: Vorträge vor dem Rohstoffausschuß des VDEh, Düsseldorf, 8.Dezember 1993.
- [31] Schenk, J.L.: Recent status of fluidized bed technologies for producing iron input materials for steelmaking, Particuology 9, (2010), pp. 14-23.
- [32] Peer, G.: FINMET® and FINEX®: Fluidized –bed applications for iron production, In A.Lukos, & P. Smit (Eds.), IFSA 2005, Industrial Fluidization South Africa, South Africa, (2005) , pp. 245-255.
- [33] Heiligenstaedt, W.: Wärmetechnische Rechnungen für Industrieöfen, Verlag Stahleisen M. B. H., Düsseldorf, 1951, S.399.
- [34] Formanek, L.; Eichberger, H. and Serbent, H.: Energy utilization in direct reduction using rotary kilns, Metallurgical Plant and Technology Nr.2, (1988), pp. 7-16.
- [35] Elsenheimer, G. and Serbent, H.: New Records for the SL/RN, Vortrag Seminar on raw Materials for Sponge Iron Joda/Orissa, Indien, (1987).
- [36] Elsenheimer, G.; Formanek, L. and Serbent, H.; Walden, H.: Latest SL/RN-plants performance and combined steelmaking, Vortrag 5th International Iron and Steel Congress, Washington/DC, USA, (1986).
- [37] Borman, C. and Acherman, J. P.: World's largest coal-based direct reduction plant – nine years later, Steel Times International, (1993), pp. 18-22.
- [38] Steffen, R.: Eisenschwammerzeugung mit dem SL/RN-Verfahren in Südafrika, Stahl und Eisen 111 Nr. 6, (1991), S. 69-70.
- [39] Elsenheimer, G.; Wiechmann, R. and Sood, K.C.: SL/RN Plant for Prakash Industries Ltd., India I&SM, (1994).
- [40] Bold, D.A.; Evans, N.T.: Direct reduction down under – the New Zealand story, Iron and Steel International, June 1977, S. 145.
- [41] Germershausen, T.: Erzeugung und Verarbeitung von feinkörnigen Eisenschwamm, Dissertation, RWTH Aachen, Institut für Eisenhüttenkunde, 1992.
- [42] Bergendahl, H.G.: Anlage für die Brikettierung von heißem Eisenschwamm, Latin American Iron and Steel Congress, Caracas, Venezuela, (1992).

- [43] Gudenau, H. W.; Hirsch, U.; Hochhaus, J. and Degel, R.: Fine Ore reduction; sticking-problems in a fluidized bed and briquetting of sponge Iron, 1st Academic Conference of RWTH Aachen and UST Beijing, Beijing/VR China, (1993).
- [44] Bogdandy, L.V. und Engell, H.J.: Die Reduktion der Eisenerze, Springer Verlag/Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1967.
- [45] Kister, H.; Pückhoff, U. und Engell, H.J.: Einfluss von Wasserstoffzusätzen zu kohlenmonoxidhaltigen Gasgemischen auf die Reduktion von Wüstit, Archiv Eisenhüttenwesen 43, (1972), S. 737-745.
- [46] Bogdandy, L.V.; Schulz, H.P.; Stranski, I.N. und Würzner, B.: Über Reduktionsmechanismus von Eisenoxiden, Berichte der Busengesellschaft 67, (1963), S .958-964.
- [47] Froberg, M.G.: Thermodynamik für Werkstoffingenieure und Metallurgen, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 2 stark überarbeitete Auflage, Leipzig, Stuttgart, 1994.
- [48] Gaskell, D.R.: Introduction to Metallurgical Thermodynamics, McGraw-Hill Book Company Inc., New York, Toronto, London, 1973.
- [49] Feinman, J. and Donald, R. Mac Rae: Direct Reduced Iron Technology and Economics of Production and Use, The Iron & Steel Society, Warrendale, PA, 1999.
- [50] Hague, R. and Ray, H.S.: Metallurgical and Materials Transactions B Volume 26B, (1995), pp. 400-01.
- [51] Moon, J. and Sahajwalla, V.: Investigation into the Role of the Boudouard Reaction in Self-Reducing Iron Oxide and Carbon Briquettes, Metallurgical and Materials Transactions B Volume 37B, (2006), pp. 215-221.
- [52] Nishiyama, Y.: Catalytic gasification of coals – Features and possibilities, Fuel Processing Technology Volume 29, (1991), pp. 31-42.
- [53] Turkdogan, E.T. and Vinters, J.V.: Catalytic oxidation of carbon, Carbon Volume 10, (1972), pp. 97-111.
- [54] Rao, Y.K.: The kinetics of reduction of hematite by carbon, Metallurgical Transaction Volume 2, (1971), pp. 1439-47.
- [55] Fruehan, R.J.: The Rate of Reduction of Iron Oxides by Carbon, Metallurgical Transaction B Volume 8B, (1977), pp. 279-86.
- [56] Seaton, C.E.; Foster, J.S. and Velasco, J.: The Iron and Steel Institute of Japan International Volume 23, (1983), pp. 490-96.
- [57] Rao, Y.K. and Han, H.G.: Ironmaking and Steelmaking Volume 11 (6), (1984), pp. 308-18.

-
- [58] Van Deventer, J.S.J. and Visser, P.R.: On the role of the Boudouard reaction in the isothermal reduction of iron ore by char and graphite, *Thermochimica Acta* Volume 111, (1987), pp. 89-102.
- [59] Tiwari, P.; Bandyopadhyay, D. and Ghosh, A.: *Ironmaking and Steelmaking* Volume 19 (6), (1992), pp. 464-68.
- [60] De Carvalho, R.J.; Netto, P.G.Q. and D'Abreu, J.C.: *Can. Metall. Q.* Volume 33 (3), (1994), pp. 217-25.
- [61] Kasai, E.; Katsuhito, M. and Saito, F.: Effect of Mixed-grinding on Reduction Process of Carbonaceous Material and Iron Oxide Composite, *The Iron and Steel Institute of Japan International* Volume 35 (12), (1995), pp. 1444-51.
- [62] Srinivasan, N.S. and Lahiri, A.K.: Studies on the reduction of hematite by carbon, *Metallurgical Transaction B* Volume 8B, (1977), pp. 175-78.
- [63] Turkdogan, E.T.: 31st Ironmaking Conf. Proc., (1972), pp. 438-58.
- [64] Khaki, J.V.; Aboutalebi, M.R. and Firoozjah, M.A.: ICSTI/Ironmaking Conf. Proc., (1998), pp. 861-65.
- [65] Nasr, M.I.; Omar, A.A.; Khadr, M.H. and El-Geassy, A.A.: *Scandinavian Journal of Metallurgy* Volume 23, (1994), pp. 119-25.
- [66] Ajersch, F.: *Can. Metall. Q.* Volume 26 (2), (1987), pp. 137-44.
- [67] Turkdogan, E.T. and Vinters, J.V.: Gaseous reduction of iron oxides: Part I. Reduction of hematite in hydrogen, *Metallurgical Transaction* Volume 2, (1971), pp. 3175-88.
- [68] Dutta, S.K. and Ghosh, A.: Kinetics of Gaseous Reduction of Iron Ore Fines, *The Iron and Steel Institute of Japan International* Volume 33, (1993), pp. 1168-73.
- [69] Walker, P.L.; Rusinko, F. and Austin, L.G.: *Gas Reactions of Carbon, Advances in Catalysis*, 1959, vol. 11, pp. 133-221.
- [70] Ishigaki, M.; Qu, M.C. and Tokuda, M.: ICSTI/Ironmaking Conf. Proc., 1998, pp. 1709-12.
- [71] Abdel Halim K. S.: Isothermal reduction behavior of Fe₂O₃/MnO composite materials with solid carbon, *Materials Science and Engineering A*, 452-453, (2007), pp. 15-22.
- [72] Abdel Halim K. S.; Khedr, M. H.; Nasr, M. I. and Abdel-Wahab, M. Sh.: Carbothermic reduction kinetics of nanocrystallite Fe₂O₃/NiO composites for the production of Fe/Ni alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 463, (2008), pp. 585-590.
- [73] Nasr M.I.; Omar, A.A.; Khedr, M.H. and El-Grassy, A.A.: *Scandinavian Journal of Metallurgy* 23 (1995) pp. 119.

- [74] Momeni M.; Gierl, C. and Danninger, H.: Study of the reduction and interstitial contents during sintering of different plain carbon steels by in situ mass spectrometry in nitrogen atmosphere, *Material Chemistry and Physics* 129, (2011), pp. 209-216.
- [75] Simchi, A.; Danninger, H. and Gierl, C.: Electrical conductivity and microstructure of sintered ferrous materials: iron-graphite compacts, *Powder Metallurgy Volume 44* (2), (2001), pp.148–156.
- [76] Dautzenberg, N. and Hewing, J.: *Proc. Powder Metallurgy Symposium, Grenoble, 1974*, pp.7.
- [77] Danninger, H.; Gierl, C.; Kremel, S.; Leitner, G.; Jaenicke-Roessler, K. and Yu, Y.: Degassing and Deoxidation Processes during Sintering of Unalloyed and Alloyed PM Steels, *Powder Metallurgy Prog.* 2 (3), (2002), pp. 125–140.
- [78] Mitchell, S.C. and Cias, A.: Carbothermic Reduciton of Oxides during Nitrogen sintering of Manganese and Chromium Steels, *Powder Metallurgy Prog.* 4 (3), (2004), pp. 132–142.
- [79] Danninger, H. and Gierl, C.: New Alloying Systems for Ferrous Powder Metallurgy Precision Parts, *Science of Sintering* 40, (2008), pp. 33–46.
- [80] Frisk, K.; Soderberg, H. and Caddeo, S.: Paper-Nr. 14-4, Euro PM 2009, Copenhagen, Denmark, (2009).
- [81] Danninger, H.; Xu, C.; Blanco, L.; Campos, M. and Torralba, J.M.: Euro PM 2004, Vienna, Austria, (2004) pp. 19–24.
- [82] H. Danninger, C. Gierl, G. Leitner, K. Jaenicke-Roessler, 1998 PM World Congress, Granada, (1998), pp. 342–347.
- [83] Danninger, H. and Gierl, C.: Processes in PM steel compacts during the initial stages of sintering, *Materials Chemistry and Physics* 67, (2001), pp. 49–55.
- [84] Braconni, P. and Nyborg, L.: Quantitative phase analysis and thickness measurement of surface-oxide layers in metal and alloy powder by the chemical-granular method, *Application Surface Science* 133, (1998), pp. 129–147.
- [85] S. Kremel, PhD Thesis, Vienna University of Technology, 2002.
- [86] M. Momeni, C. Gierl, H. Danninger, Paper-Nr. 16-5, Euro PM 2009, Copenhagen, Denmark (2009).
- [87] Momeni, M.; Gierl, C. and Danninger, H.: *Powder Metallurgy Prog.* 8 (3), (2008), pp. 183–189.
- [88] Schatt, W.: *Pulvermetallurgie Sinter und Verbundwerkstoffe*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1986.
- [89] Danninger, H.; Frauendienst, G.; Streb, K.D. and Ratzi, R.: Dissolution of different graphite grades during sintering of PM steels, *Materials Chemistry and Physics* 67, (2001), pp. 72–77.

- [90] Skorianz, M.: Aufheizverhalten von Hot Briquetted Iron (HBI) unter Stickstoff-Atmosphäre, Forschungsbericht der MUL, Leoben, 2011.
- [91] http://metallurgy.ac.at/en/index.php?menu=research&sub=equ_expmet_reduction_metallurgy
(Abgerufen am 5.Februar.2013).