



Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie

Masterarbeit



Thermische Analyse des
Aufschmelzverhaltens von Direct Reduced
Iron

Maximilian Kern, BSc

Mai 2021



MONTANUNIVERSITÄT LEOBEN

www.unileoben.ac.at

BSc
Maximilian Kern
Ferdinand-Hanusch-Straße 13/1/7
8700 Leoben

An den Studiendekan der Montanuniversität Leoben

**Zustimmungserklärung zur digitalen Veröffentlichung
von wissenschaftlichen Abschlussarbeiten**

Mir ist bekannt, dass die Arbeit mit dem Titel "Investigation of the Melting Behavior of Direct Reduced Iron" durch technische Hilfsmittel einer Plagiatsprüfung unterzogen wird und dass die Arbeit in digitaler Form unbefristet an der Montanuniversität Leoben gespeichert werden darf.

Darüber hinaus erkläre ich mich damit einverstanden, dass die Universitätsbibliothek der Montanuniversität Leoben die oben genannte Arbeit im World Wide Web frei zugänglich zur Verfügung stellt. Für gesperrte Abschlussarbeiten erfolgt dies nach Ablauf der Sperre.

Hinweis: wenn Sie der elektronischen Veröffentlichung nicht zustimmen, wird die Arbeit nur in gedruckter Form (ggf. nach Ablauf einer allfälligen Sperre) in der Universitätsbibliothek (Dissertationen auch in der Österreichischen Nationalbibliothek) veröffentlicht.

Der Veröffentlichung meiner Arbeit im World Wide Web stimme ich hiermit zu:

Ja

Nein

Datum 26.05.2021

Maximilian Kern

Unterschrift Verfasser/in



MONTANUNIVERSITÄT LEOBEN

www.unileoben.ac.at

EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 26.05.2021

Maximilian Kern

Unterschrift Verfasser/in

Maximilian Kern

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei meinem Betreuer Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Johannes Schenk bedanken, für die Möglichkeit eine Masterarbeit über diese spannende Thematik zu verfassen. Weiters möchte ich mich für die beratenden Gespräche und Anregungen bedanken, die mir geholfen haben, die Arbeit schlussendlich fertigzustellen.

Außerdem gebührt der Dank meinem zweiten Betreuer Dipl.-Ing. Andreas Pfeiffer, der mir mit seinem Engagement und seiner Hilfsbereitschaft immer zur Seite stand.

Bedanken möchte ich mich darüber hinaus bei meiner Familie, die mich während des gesamten Studiums in jeder Hinsicht unterstützte und mich in den schwierigen Phasen stets ermutigte.

Kurzfassung

Aktuell dominiert die Hochofen–Sauerstoffkonverter Route, mit einem Anteil von ca. 70%, auch heute noch die globale Stahlproduktion. Auf die Route Direktreduktion–Elektrolichtbogenofen entfallen lediglich 5%. Diese kommt lediglich in Regionen mit großen Erdgasvorkommen zu signifikantem Einsatz, wie z.B.: im Iran oder in Saudi-Arabien. Der Klimawandel hat in der stahlerzeugenden Industrie jedoch zu vermehrtem Interesse an der Direktreduktion geführt und auch integrierte Hüttenwerke arbeiten an einer Alternative zur CO₂ intensiven Hochofenroute, um die Ziele des Pariser Abkommens von 2015 zu erreichen.

Diese Masterarbeit befasst sich mit thermischen Analysen von Direct Reduced Iron (DRI) und Hot Briquetted Iron (HBI), um die physikalischen und chemischen Prozesse, während des Aufheizens, dieser Produkte zu untersuchen. Dadurch können wertvolle Informationen zum Einschmelzverhalten beim Chargieren in einem Elektrolichtbogenofen und dessen Betriebsweise gewonnen werden.

Praktische Untersuchungen werden mit Hilfe eines Hochtemperatur-Laserscanning-Konfokalmikroskops (HT-LSCM), einer simultanen thermischen Analyse (STA) und eines Erhitzungsmikroskops durchgeführt.

Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass DRI Pellets ohne Kohlenstoffgehalt ihren Schmelzpunkt, nahe dem von Reineisen haben, während zwischen 1100°C und 1200°C niederschmelzende Schlackenphasen gebildet werden. Bei DRI Pellets mit Kohlenstoffgehalt kommt es während dem Aufheizen zur Direktreduktion und daher zur Emission von CO in Abhängigkeit vom Eisenoxidgehalt.

Abstract

To this day, the BF-BOF route dominates the iron and steelmaking industry by 70%. Alternate technologies like DRI-EAF only make up to 5% of the global steel production. At the moment, only countries with high natural gas deposits (e.g.: Iran or Saudi-Arabia) are using direct reduction as a main technology for steelmaking. However, the climate change is going to increase the share of DRI on the global market. DRI can be melted in electric arc furnaces (EAF) bypassing blast furnaces and therefore help to reduce the CO₂ emissions for the steel producing industry and therefore accomplish to achieve the goals of the Paris Agreement from 2015.

This master thesis investigates high temperature behavior of direct reduced iron (DRI) and hot briquetted iron (HBI) in order to understand the chemical reactions and mechanism which will occur when heating up or melting the samples.

The thesis contains experiments by using scanning electron microscope, optical microscope, high temperature laser scanning confocal microscope, heating microscope and simultaneous thermal analysis (STA).

The results of this thesis show that DRI without carbon melts up at temperatures near pure iron. The gangue will form low melting slag phases between 1100°C and 1200°C. DRI with carbon will decrease its carbon content while heating up as a function of the iron oxide content due to reduction reactions. Carbon monoxide will be emitted as a consequence.

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung	II
Danksagung	III
Kurzfassung	IV
Abstract	V
Inhaltsverzeichnis	VI
1 Einleitung	1
2 Theoretische Hintergründe	4
2.1 Ökologische und ökonomische Aspekte	4
2.2 Eisenerze	7
2.3 Die Produktionsroute zur Herstellung von Stahl mittels Direktreduktion	11
2.3.1 Direktreduktionsverfahren-Prozessvarianten	12
2.3.2 Weiterverarbeitung von DRI und HBI	14
2.4 Direktreduktion von Eisenoxiden zu DRI	16
2.4.1 Chemische Reaktionen bei der Reduktion von Eisenoxiden	16
2.4.2 Physikalische Eigenschaften von DRI/HBI	23
2.4.3 Reoxidation	23
2.5 Chemische Reaktionen und Mechanismen von DRI während dem Aufheizen	25
2.5.1 Chemische Reaktionen und Mechanismen von kohlenstofffreiem DRI während des Erhitzens unter Argon Schutzgasatmosphäre	25
2.5.2 Chemische Reaktionen und Mechanismen von kohlenstoffhaltigem DRI während des Erhitzens unter Argon Schutzgasatmosphäre	29

2.5.3	Chemische Reaktionen und Mechanismen von kohlenstoffhaltigen DRI Pellets während des Erhitzens im Elektrolichtbogenofen	31
2.5.4	Einfluss von kohlenstoffhaltigen DRI Pellets auf die EAF Prozessführung	33
2.5.5	Aufschmelzen von DRI Pellets in der Schlacke	37
3	Experimenteller Teil der Arbeit.....	40
3.1	Verwendete Apparaturen (Erklärung / Aufbau)	40
3.1.1	Differenz Thermoanalyse DTA mit dynamischer Differenzkalorimetrie DSC STA 409 Firma Netzsch	40
3.1.2	Lichtmikroskop Polivar Reichert-Jung MEF2	42
3.1.3	VL2000DX-SVF17SP HTLSCM System Firma Lasertec	43
3.1.4	Rasterelektronenmikroskop FE-SEM 7200F Firma JEOL.....	44
3.1.5	Erhitzungsmikroskop EM 201 Firma Hesse mit Erhitzungsreaktor HR-18/1750/30 .	45
3.2	Probenherstellung und Übersicht der untersuchten Proben	46
3.3	Simulation des Aufheizverhaltens	55
3.3.1	Simulation Aufheizverhalten DRI 65-85	59
3.3.2	Simulation Aufheizverhalten DRI 65-94	60
3.3.3	Simulation Aufheizverhalten DRI 67-85	62
3.3.4	Simulation Aufheizverhalten DRI 67-90	64
3.3.5	Simulation Aufheizverhalten DRI 68-95 Carajas Fines	64
3.3.6	Simulation Aufheizverhalten DRI 65-C1	66
3.3.7	Simulation Aufheizverhalten DRI 65-C4.....	68
3.3.8	Simulation Aufheizverhalten DRI 56-63	70
3.4	Messergebnisse der DTA und DSC Analysen.....	71
3.4.1	Aufheizen von DRI Proben 65-85-A bis -F	72
3.4.2	Aufheizen von DRI Probe 65-85-Zr	73
3.4.3	Aufheizen von DRI Proben 65-94-A und B.....	74
3.4.4	Aufheizen von DRI Proben 67-85-A und B.....	75
3.4.5	Aufheizen von DRI Proben 67-90-A und B.....	76
3.4.6	Aufheizen von DRI Proben 69-85-A bis -E (Rio Tinto Fine).....	77
3.4.7	Aufheizen von DRI Proben 68-95-A und B (Carajas Fine).....	79
3.4.8	Aufheizen von DRI Proben 56-63-A und B (Sinter).....	80
3.4.9	Aufheizen von DRI Proben 56-85-A und B (Sinter).....	81
3.4.10	Aufheizen von DRI Proben 65-C1-A bis -C	82
3.4.11	Aufheizen von DRI Proben 65-C4-A bis -C	83
3.4.12	Aufheizen der HBI Proben	84
3.4.13	Zusammenfassung Resultate und Auswertung.....	85

3.5	Lichtmikroskop Untersuchungen.....	93
3.5.1	Lichtmikroskop Aufnahmen DRI 65-85.....	93
3.5.2	Lichtmikroskop Aufnahmen DRI 65-94.....	94
3.5.3	Lichtmikroskop Aufnahmen DRI 67-85.....	95
3.5.4	Lichtmikroskop Aufnahmen DRI 69-85 (Rio Tinto) nach Erhitzungsversuch	96
3.6	Raster Elektronen Mikroskop Analyse	97
3.6.1	HBI - Hot Briquetted Iron	97
3.6.2	65-C4 DRI Probe	99
3.6.3	65-94 DRI Probe.....	101
3.6.4	56-63 (Sinter) Probe	103
3.7	Messergebnisse Erhitzungsmikroskop.....	105
3.7.1	Messergebnisse DRI 69-85 (Rio Tinto Fines)	106
3.7.2	Messergebnisse DRI 65-85	108
3.7.3	Messergebnisse DRI 65-C1	111
3.8	Messergebnisse HTLSCM.....	115
3.8.1	Messergebnisse DRI 65-85	116
3.8.2	Messergebnisse DRI 65-94	118
3.8.3	Messergebnisse DRI 65-C1	121
3.8.4	Messergebnisse HBI	125
3.8.5	Messergebnisse DRI 56-63 (Sinter)	128
4	Fazit	132
	Literaturverzeichnis	134
	Tabellenverzeichnis	139
	Abbildungsverzeichnis	141
	Abkürzungsverzeichnis	145
A	Experimenteller Teil der Arbeit Anhang A.....	146
A.1	Messergebnisse in der DTA DSC	148
A.1.1	Aufheizen von DRI Proben 65-85-A bis -F.....	148
A.1.2	Aufheizen von DRI Proben 65-94-A und B	153
A.1.3	Aufheizen von DRI Proben 67-85 A und B	154
A.1.4	Aufheizen von DRI Proben 67-90 A und B	155
A.1.5	Aufheizen von DRI Proben 69-85 A bis E.....	156
A.1.6	Aufheizen von DRI Proben 68-95 A und B	160

A.1.7	Aufheizen von DRI Proben 56-63 A und B	161
A.1.8	Aufheizen von DRI Proben 56-85 A und B	162
A.1.9	Aufheizen von DRI Proben 65-C1 A bis C	163
A.1.10	Aufheizen von DRI Proben 65-C4 A bis C	165
A.1.11	Aufheizen von DRI Proben HBI A und B.....	167
A.2	Messergebnisse Raster Elektronen Mikroskop Anhang	168
A.1.12	DRI 65-85 Probe	168
A.1.13	DRI 67-85 Probe	170
A.2	Messergebnisse Erhitzungsmikroskop Anhang.....	172
A.2.1	Messergebnisse DRI 69-85 Rio Tinto Fines	172
A.2.2	Messergebnisse DRI 65-85	173

1 Einleitung

Die globale Stahlerzeugung ist vielfältig und pauschal durch folgende Prozessrouten einzuteilen. Die mit Abstand meistgenutzte Route bildet die Hochofen–Sauerstoffkonverter Route gefolgt von der Schrott-EAF Route (Electric Arc Furnace, zu Deutsch Elektrolichtbogenofen). Die DRI-EAF Route bildet die dritte große Prozessroute der Primärmetallurgie. Zurzeit wird DRI üblicherweise als Schrottersatz im Elektrolichtbogenofen eingesetzt, wobei verschiedene Schrott/DRI Verhältnisse möglich sind. [1]

Im Jahr 2019 wurden weltweit 1,8 Milliarden Tonnen [2] Stahl produziert. Davon wurden 68% über die integrierte Route BF-BOF (Blast Furnace – Hochofen; Basic Oxygen Furnace – LD-Konverter) hergestellt. Dies entspricht einer Menge von 1,28 Milliarden Tonnen [2]. Dem gegenüber steht eine weltweite DRI Produktion von lediglich 104 Millionen Tonnen [2], was einem Anteil von 6% entspricht. Davon werden über 80% [3] in Schachtöfen hergestellt. In Relation zur Gesamtproduktion spielt die Direktreduktion global betrachtet eine untergeordnete Rolle. Daneben gibt es noch die Wiederaufbereitung von Schrott im Elektrolichtbogenofen. Mit 520 Millionen Tonnen [2] (DRI und Schrott addiert) entfallen auf den EAF (Electric Arc Furnace – Elektrolichtbogenofen) 29% der globalen Stahlerzeugung. Daneben werden vereinzelt sonstige Schmelzreduktionsverfahren angewendet. Diese werden vermehrt eingesetzt, wenn die regionalen Bedingungen keine anderen rentablen Optionen zulassen und spielen, global betrachtet, eine untergeordnete Rolle. **Abbildung 1-1** zeigt die Fließbilder dieser Verfahrensrouten [2]. In den letzten Jahrzehnten gab es laut den Statistiken der World Steel Association ein ersichtliches Wachstum der jährlichen Stahlproduktion in absoluten Zahlen. [1]–[3]

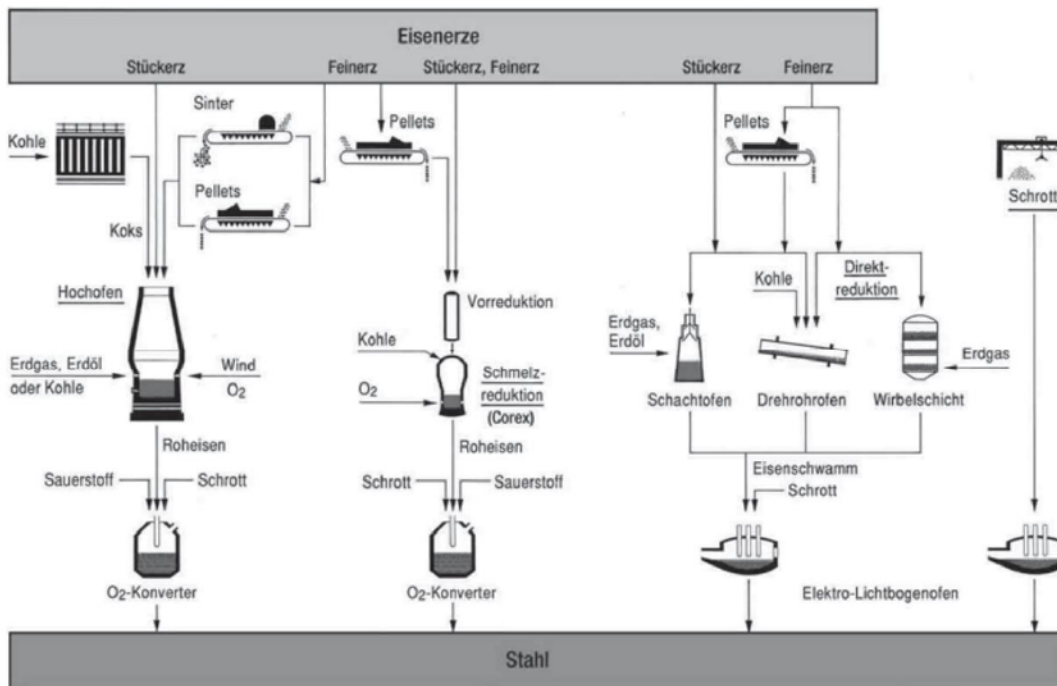


Abbildung 1-1: Übersicht verschiedener Verfahrensrouten zur für Stahlerzeugung [4]

Direct Reduced Iron (DRI), zu Deutsch „Eisenschwamm“ ist ein poröses Produkt, welches aus der Reaktion von Eisenerz mit Reduktionsgasen entsteht, ohne dabei eine flüssige Phase zu bilden. Eisenerz besteht aus Eisenoxiden, -hydroxiden, oder -karbonaten und Gangart, wobei lediglich Eisenoxide wie Magnetit, Hämatit oder das Hydroxid Limonit relevant für eine ökonomische Produktion sind. Die Eisenoxide werden mit Hilfe von Reduktionsgasen zu metallischem Eisen Fe (Ferrum) reduziert. Abhängig von dem Reduktionsgas, enthält das produzierte DRI dann Kohlenstoff. Kohlenstoff stellt einen wichtigen Faktor für die weitere metallurgische Verarbeitung von DRI dar. Die Gangart besteht aus anorganischen Verbindungen ohne Eisen und die chemische Zusammensetzung ist stark von der Abbauregion abhängig. Typische Gangartbestandteile sind SiO_2 , Al_2O_3 , oder CaO . Aufgrund der Prozesseigenschaften muss bei Einsatz in einer Direktreduktionsanlage die Gangart besonders niedrig konzentriert sein. Der poröse Eisenschwamm wird anschließend in einem geeigneten Schmelzaggregat verflüssigt, um eine Optimierung der chemischen Zusammensetzung sowie eine Trennung der Gangart zu erreichen. Das Produkt aus diesem Prozessschritt ist Rohstahl. [1]–[3]

Gerade von DRI aus niederqualitativem Erz ist das daraus resultierende Aufschmelzverhalten von Interesse, da es Informationen für das nachgeschaltete Aufschmelzaggregat liefert. Niederqualitative Erze enthalten in der Regel einen höheren Gehalt an saurer Gangart, wie z.B.: Siliziumdioxid. Dies sorgt für einen vermehrten Bedarf an

Zuschlagsstoffen, da saure Schlacken die feuerfeste Ausmauerung angreifen und suboptimale metallurgische Eigenschaften aufweisen. Eine andere Option wäre der Einsatz solcher DRI Pellets in einen Hochofen, wo ein erhöhter SiO_2 Gehalt weniger kritisch ist als in Elektrolichtbogenöfen.

Das Pariser Klimaabkommen von 2015 wird außerdem eine massive Veränderung der Eisen- und Stahlindustrie zur Folge haben, da diese ja bisher maßgeblich auf fossilen Energieträgern basiert. Eine mögliche Alternative zu Kohle und Erdgas bildet die Reduktion von Eisenoxiden durch elektrolytisch produzierten Wasserstoff. Dadurch entsteht jedoch der Nachteil, dass kohlenstofffreie DRI Pellets produziert werden, anstelle der üblichen DRI Pellets mit Kohlenstoffgehalt. Dies hat signifikante Einflüsse auf das chemische und thermische Verhalten von DRI und dadurch auch auf die Prozessführung.

Im Rahmen dieser Masterarbeit wird daher das Verhalten von direktreduziertem Eisen während des Aufheizens untersucht. Dabei werden Proben aus verschiedenen Erzen, mit unterschiedlichen Reduktionsgraden und abweichendem Kohlenstoffgehalt verglichen. Dadurch sollten Kenntnisse über das Aufschmelzintervall, das Erweichungsverhalten und beim Aufheizen stattfindende Reaktionen gewonnen werden. Folgende Methoden kommen dabei zum Einsatz:

- Simultane thermische Analyse (STA) mit Thermogravimetrie (TG) und Differenz-Thermoanalyse (DTA) inklusive Dynamischer Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry - DSC)
- Erhitzungsmikroskop
- Hochtemperatur-Laserscanning-Konfokalmikroskop (High Temperature Laser Scanning Confocal Microscopy - HTLSCM)
- Rasterelektronenmikroskop (Scanning Electron Microscope – SEM)

2 Theoretische Hintergründe

Im folgenden Kapitel werden einige theoretische Grundlagen bezüglich der ökologischen und ökonomischen Aspekte, der Eisenerzauswahl für Direktreduktionsprozesse, der möglichen Verfahrenstechniken und geforderte Qualitätsmerkmale für den Eisenschwamm erläutert. Einen besonderen Schwerpunkt stellen der Elektrolichtbogenofen, sowie die Auswirkung der chemischen Zusammensetzung von DRI/HBI auf dessen Energie- und Zuschlagsstoffbedarf dar.

2.1 Ökologische und ökonomische Aspekte

Im Zuge des Klimawandels ist die Direktreduktion eine mögliche Technologie, um die CO₂ Emissionen gegenüber dem Hochofen signifikant zu reduzieren. In **Abbildung 2-1** ist zu erkennen, dass die Route DR-EAF, mit Erdgas als Energieträger, zu einer Reduktion der Emissionen um 47%-, verglichen mit der integrierten Route BF/BOF, führt. Die Verwendung von Erdgas als Reduktionsmittel führt dazu, dass rund 940 kg CO₂ pro Tonne Rohstahl emittiert werden. Die umweltfreundlichste Variante wäre die Direktreduktion mit ausschließlich Wasserstoff als Reduktionsmittel. Hier muss jedoch differenziert werden, wie der Wasserstoff produziert wird, da auch bei dessen Gewinnung aus Erdgas Kohlenstoffdioxid emittiert wird. Wasserstoff kann jedoch auch mit Hilfe elektrischer Energie aus erneuerbaren Energiequellen gewonnen werden und somit den Ausstoß von Treibhausgasen weiter verringern. Die Entwicklung dieser Technologie befindet sich momentan noch in der Forschungsphase. Im Vergleich dazu können Hochöfen durch die Nutzung von eingeblasenem Wasserstoff maximal

20% [5] an CO₂ Emissionen einsparen, da dieser weiterhin auf fossilen Materialien basierend betrieben werden müssen. [5],[6]



Abbildung 2-1: CO₂ Emissionen verschiedener Verfahrensrouten [7]

Hochqualitatives Eisenerz ist für eine ökonomische Direktreduktion in den letzten Jahren, aufgrund der steigenden Eisenerzkosten, zunehmend unattraktiver geworden. Für die Transformation einer integrierten Hütte auf Direktreduktion sind auch Erze mit niedrigeren Eisengehalten und höherem Ganganteil von Interesse, da diese um einiges billiger sind. Eisenerz mit einem durchschnittlichen totalen Eisengehalt von 63,5% kostete im 3. Quartal 2020 107,48€/dmt (dry metric ton) [8], während Eisenerz mit Fe_{tot} von 68% 114,59€/dmt [8] kostete. In **Abbildung 2-2** ist ersichtlich, wie die Rohstoffpreise für Eisenerz in den letzten Jahren drastisch gestiegen sind und im Vergleich zu den Jahren vor der Jahrtausendwende starken Preisschwankungen in relativ kurzen Abständen ausgesetzt sind. [9]

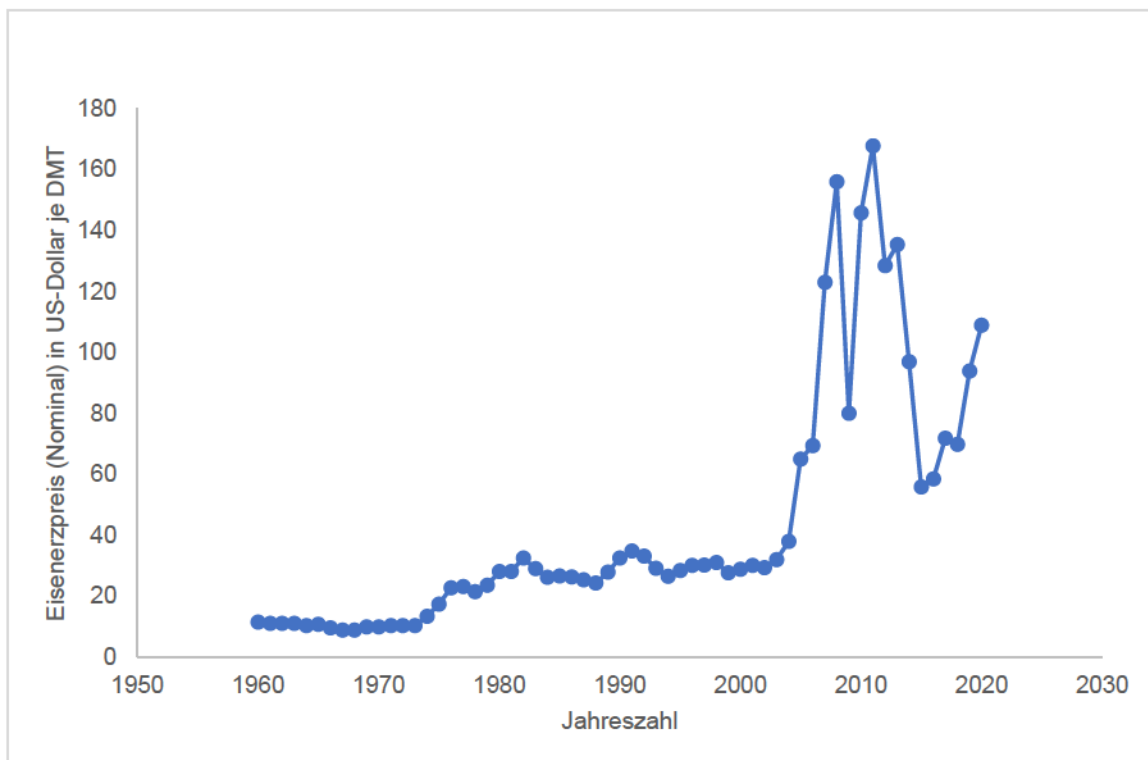


Abbildung 2-2: Entwicklung der Eisenerzpreise mit folgenden Parametern: 63,5% Fe_{tot} , Wassergehalt weniger als 1% [10]

Niederqualitative Erze sind wie in Kapitel 2.2 beschrieben, durch die strikten Limits an Schwefel, Silizium und Phosphor nur bedingt für die Direktreduktion geeignet. Eine aufwändigere Aufbereitung von niederqualitativen Eisenerzen, zum Beispiel durch eine feinere Mahlung, ermöglicht eine bessere Sortierung von der Gangart. Dies führt jedoch zu einem höheren Energiebedarf pro Tonne Erz, einerseits wegen der Zerkleinerung und andererseits wegen der nachfolgenden Agglomeration. Die meisten Direktreduktionsaggregate erfordern beim Einsatzmaterial spezifische Korngrößen, genauere Informationen siehe Kapitel 2.3.1. [1],[11]

Im direkten Preisvergleich, siehe **Tabelle 2-1**, beliefen sich die totalen Kosten im Jahr 2018 auf eine Tonne Stahl der Route BF-BOF der kohlereichen Volksrepublik China auf circa 400 \$/t [12], während eine Tonne Stahl der Route DRI (auf Basis Erdgas)-EAF in den erdgasreichen V.A.E. um die 430\$/t [12] kostete. In Österreich beliefen sich die totalen Kosten im Jahr 2017 für eine Tonne Stahl der Route BF-BOF auf 414 €/t [13], während eine Tonne Stahl der Route DRI-EAF auf Basis der Wasserstoffelektrolyse theoretisch um die 624 €/t [13] kosten würde. Es ist also auch ersichtlich, dass die lokale Verfügbarkeit der Reduktionsmittel durchaus eine Rolle für den Endpreis spielt. Um die Klimaziele des Pariser Abkommens von

2015 zu erfüllen und Europa in eine CO₂ neutrale Zukunft zu führen, wird die Verwendung von Wasserstoff in der Industrie eine bedeutendere Rolle spielen. [12],[13]

Tabelle 2-1: Herstellungskosten Rohstahl Übersicht [12],[13]

Verfahrensrouten	Preis in € je Tonne Rohstahl	Jahr der Preisberechnung
BF-BOF VR China	400	2018
DRI-EAF in V.A.E.	430	2018
BF-BOF Österreich	414	2017
DRI-EAF Wasserstoffelektrolyse Österreich	624	2017

2.2 Eisenerze

Der Eisenanteil in der Erdkruste beträgt ungefähr 4,5% und liegt nicht gediegen, sondern nur in Form von chemischen Verbindungen, der Eisenoxide, -karbonate und -hydroxide vor. Die bekanntesten Eisenminerale sind [14]:

- Magnetit Fe₃O₄ mit 72,4 % Fe_{tot}
- Hämatit Fe₂O₃ mit 70 % Fe_{tot}
- Limonit 2Fe₂O₃·3H₂O mit 60% Fe_{tot}
- Siderit FeCO₃ mit 48,3% Fe_{tot}
- Pyrit FeS₂ mit 46,6% Fe_{tot}

Industriell werden idealerweise Magnetit und Hämatit eingesetzt. Limonit wird erst bei großen Lagerstätten wirtschaftlich rentabel abgebaut. Siderit ist ebenfalls von Bedeutung, da es trotz des geringen totalen Eisengehaltes leicht zu verhütten ist. Der an der Börse notierte Kurs von Eisenerz wird mit einem durchschnittlichen totalen Eisengehalt von 63,5% [10] angegeben. Außerdem werden die beschriebenen Eisenverbindungen immer von der Gangart begleitet, welche aus anderen Oxiden und Sulfiden besteht. Die geläufigsten Bestandteile der Gangart sind Quarz, Kalzit und Dolomit. Das Gemenge aus Eisenmineralen und Gangart wird Erz bzw. Eisenerz genannt. Aufgrund der besonderen Führung der Prozessroute für Eisenschwamm und der Vermeidung einer Flüssigphase, führt dies zu hohen Anforderungen

an das Eisenerz. Der Anteil an saurer Gangart muss aus verschiedenen Gründen so niedrig wie möglich gehalten werden, näheres dazu in Kapitel 2.5.3. Falls dies nicht möglich ist, müssen große Mengen an Kalk (CaO) zugegeben werden. Dies sorgt für unwirtschaftliche Verhältnisse und steigert die Umweltbelastung des Prozesses. [1],[14]–[16]

Tabelle 2-2 zeigt die durchschnittliche Zusammensetzung von Erzen diverser Unternehmen rund um den Globus an. **Tabelle 2-3** stellt die geläufigsten Erzvorgaben für die Direktreduktions-Route an. Die Auflagen für die Erze sind von Konzern zu Konzern unterschiedlich definiert. Der Eisengehalt für DR Prozesse (z.B.: MIDREX®) ist mit $\geq 67\%$ [17] recht hoch angesetzt, gleichzeitig wird die Gangart, mit maximal 6%, inklusive einem maximalen Schwefelgehalt von 0,005%, gering gehalten. Dies sorgt für hohe Kosten, da der Abbau selektiver erfolgt und die Aufbereitung mehr Aufwand erfordert. In **Tabelle 2-4** ist die durchschnittliche Erzzusammensetzung für die Route BF-BOF zu sehen, um einen direkten Vergleich mit der selektiveren Direktreduktion zu ermöglichen. Der Hochofen eignet sich auch für Eisenerze mit durchschnittlich 60% Eisen und bis zu 10% Gangart. [1]

Tabelle 2-2: Chemische Zusammensetzung von Pellets für DR Prozesse [1]

Chemische Zusammensetzung in Massen%	Kanada QCM BBS	Brasilien Samarco	Chile CAP	Schweden LKAB MPRD
Fe _{tot}	67,90	67,63	67,33	67,50
SiO ₂	1,70	1,63	1,40	0,95
Al ₂ O ₃	0,35	0,45	0,23	0,24
CaO	0,45	0,64	1,36	1,05
MgO	0,30	0,44	0,22	0,75
Mn	0,02	0,05	0,01	0,06
P	0,01	0,045	0,033	0,025
S	0,002	0,004	0,005	0,001
TiO ₂	0,08	0,05	0,10	0,16
Na ₂ O	0,02	0,003	0,125	0,05
K ₂ O	0,01	0,002	0,125	0,03
Cu	0,001	0,006	0,005	0,001
Pb	<0,001	<0,05	0,022	-
Zn	<0,002	<0,05	0,006	0,004
V	<0,001	<0,004	-	0,118
$B_2 = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} *$	0,26	0,40	0,36	1,10

*B₂ = metallurgische Basizität

Tabelle 2-3: Vorgaben für die chemische Zusammensetzung von Erzen für DR Prozesse

[17]

Chemische Zusammensetzung in Massen-%		
	Pellet	Stückerz
Fe _{tot}	67-69	66-68
SiO ₂	0,9-1,0	0,5-0,7
Al ₂ O ₃	0,2-0,3	0,3-1,3
CaO	1,1-1,2	≤ 0,06
MgO	0,80	0,05
P	0,015	0,03-0,06
S	≤ 0,005	≤ 0,005-0,008
Feuchtigkeitsgehalt	≤ 1,5	≤ 4,0

Tabelle 2-4: Vorgaben für die chemische Zusammensetzung von Erzen für BF-BOF Route

[17]

Komponente	Gehalt in Massen-%
Fe _{tot}	≥ 62
SiO ₂ + Al ₂ O ₃	≤ 7,0
CaO + MgO	≤ 2,0
P	≤ 0,08
S	0,03
\sum Pb, Zn, Cu, Sn, Cr und As	≤ 0,02

2.3 Die Produktionsroute zur Herstellung von Stahl mittels Direktreduktion

Wie in Kapitel 1 bereits erwähnt, wird bei der Direktreduktion auf das Zwischenprodukt Roheisen verzichtet. Stattdessen wird mit Reduktionsgasen aus dem Eisenerz ein poröser Eisenschwamm erzeugt. Es gibt sowohl auf Kohle basierende als auch auf Gas basierende Reduktionsverfahren. Als wichtigstes Einschmelzaggregat in Verwendung ist der Elektrolichtbogenofen. DRI wird meistens ergänzend zur Schrotteinschmelzung zugegeben. **Abbildung 2-3** illustriert die verschiedenen möglichen chemischen Reduktionsreaktionen, die in Abhängigkeit vom gewählten Reduktionsmittel (Prozessgas) möglich sind. Die Frage, ob und wie die beschriebenen Reaktionen ablaufen, ist von der gewählten Prozessvariante abhängig [4]

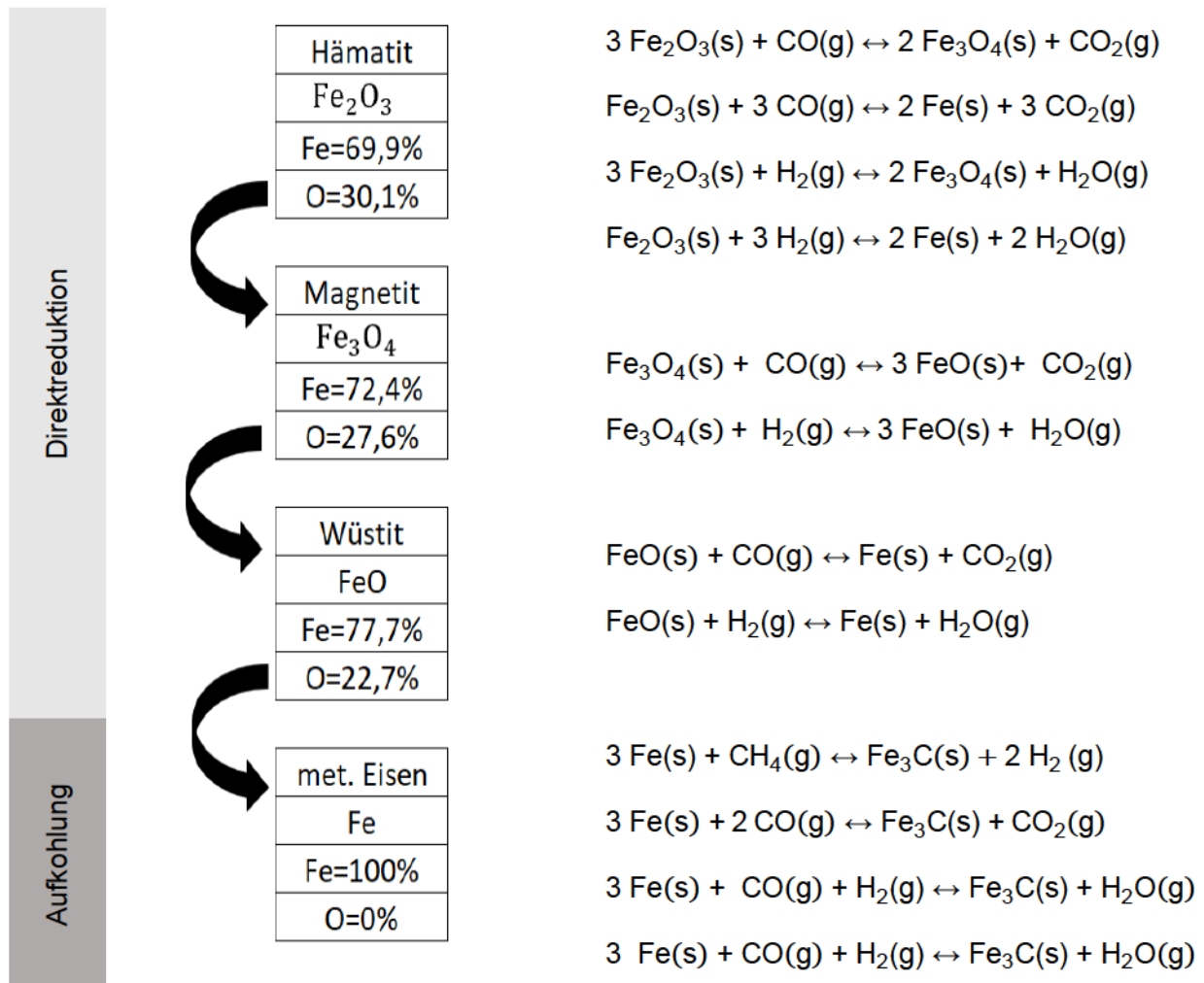


Abbildung 2-3: Übersicht der wichtigsten chemischen Reaktionen der Direktreduktion [18],[19]

2.3.1 Direktreduktionsverfahren-Prozessvarianten

Direktreduktionsverfahren können nach dem Reduktionsmittel klassifiziert werden, je nachdem, ob Kohle oder Gas verwendet wird. Die Prozesse, welche auf **Kohle** basieren, sind weiters in folgende Gruppen, inklusive der dazugehörigen gängigen Firmenpatente unterteilt: [17]

- Drehrohrofen: SL/RN
- Schachtofen: Metor, NML
- Drehherdofen: FASTMET, COMET, INMETCO

Die Idee hinter diesen Prozessarten besteht darin, dass im Gegensatz zum Hochofen die Kohle nicht in einer Kokerei aufbereitet werden muss und dadurch die Kosten verringert. Prinzipiell wird hierbei die Kohle mitsamt dem Eisenerz in das Aggregat chargiert. Durch entsprechend hohen Temperaturen kommt es dabei zu CO und H₂ Bildung und einer anschließenden Reduktion der Eisenoxide. Diese Prozessart hat im Gegensatz zu den gasbasierten Aggregaten den Nachteil, dass aufgrund der Schwefel- und Ascherückstände der Kohle, die DRI Pellets mittels Magnetabscheider getrennt werden müssen. Somit gestaltet sich die direkte Weiterverarbeitung im heißen Zustand schwieriger. Dafür sind die Anforderungen an die Kohle sehr gering und die Anlagen sind bezüglich der Produktionskapazitäten sehr flexibel. Die erwähnten Verfahren sind keine ökologische Alternative zu der BF-BOF Route, sondern lediglich eine Nische für Regionen mit einem Mangel an hochqualitativer Kohle. [17]

Die Direktreduktionsprozesse, welche auf **Gasen** basieren, sind folgendermaßen unterteilt: [17]

- Schachtofen: MIDREX, HYL/Energiron,
- Wirbelschicht: FINMET, CIRCORED

Weitere Details zur chemischen Zusammensetzung der Gase und deren Reaktionen mit den Erzen werden in Kapitel 2.4 ausführlicher beschrieben. Die wesentlichen Vorteile gegenüber den kohlebasierten Prozessen sind in folgender Aufzählung aufgelistet:

- Hohe Produktivität im Vergleich zu den kohlebasierten Prozessen, um ungefähr den Faktor 10
- Geringere Schwefelgehalte, höhere Metallisierungsgrade, höherer Kohlenstoffgehalt, bessere DRI Qualität
- Höhere Energieeffizienz mit durchschnittlichen Verbrauchswerten zwischen 10,5 und 14,5 GJ/t [17]

- Keine Ascheprobleme
- Weniger Wartungsprobleme, speziell im Vergleich mit Drehrohröfen
- Bessere Umweltverträglichkeit

Die gasbasierten Prozesse haben einen Marktanteil von 78,8%. MIDREX allein hat wiederum einen Marktanteil von 63,2% und dominiert somit unangefochten die Spitze. [17]

Um Direktreduktion überhaupt zu ermöglichen, muss neben dem richtig ausgewählten Eisenerz auch eine geeignete Korngröße gewählt werden. Generell gilt, dass bei Reaktionen von gasförmigen Phasen mit festen Phasen eine möglichst große Feststoffoberfläche zu einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit und dadurch zu einer verbesserten Produktion führt. Jedoch kann eine zu klein gewählte Korngröße zu unerwünschten Nebeneffekten, wie z.B. Staubbildung, führen. Die Korngrößenbereiche mit den am häufigsten verwendeten Prozessarten sind in **Abbildung 2-4** dargestellt. Alternativ kann nach jedem Direktreduktionsprozess eine Presse installiert werden, um statt DRI Pellets, Briketts (Hot Briquetted Iron - HBI) zu erzeugen. Der direkte Vergleich der beiden Produkte wird in Kapitel 2.4 beschrieben. [1],[17]

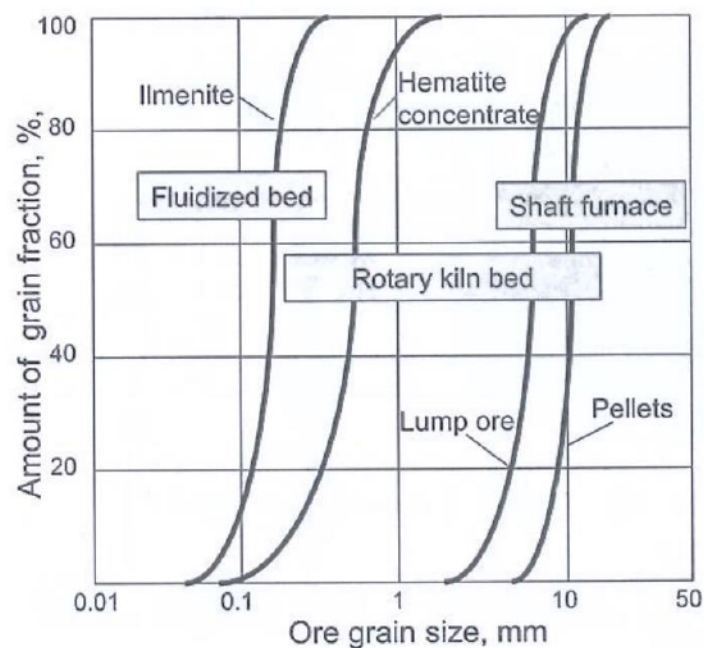


Abbildung 2-4: Korngrößenbereiche für unterschiedliche Direktreduktionsprozesse [1]

Neben der Partikelgröße spielt auch die Korngrößenverteilung eine entscheidende Rolle. Da die meisten Direktreduktionsanlagen als Gegenstromschacht betrieben werden, sollte die Aufgabe mit möglichst homogener Größe erfolgen, um maximale Effizienz zu erreichen. In **Abbildung 2-5** ist zu sehen, dass eine inhomogene Partikelverteilung des Aufgabegutes zu

einer niedrigen Schüttgutporosität führt und folglich die größeren Pellets im Zuge des Verfahrens nicht vollständig reduziert werden, da die Prozessparameter der Anlage auf die mittlere Korngröße optimiert sind. Außerdem kann eine inhomogene Korngrößenverteilung zur Verstopfung des Aggregates führen. Somit ist eine kontrollierte Erzaufbereitung für DRI Produktionen von großer Bedeutung. [1]

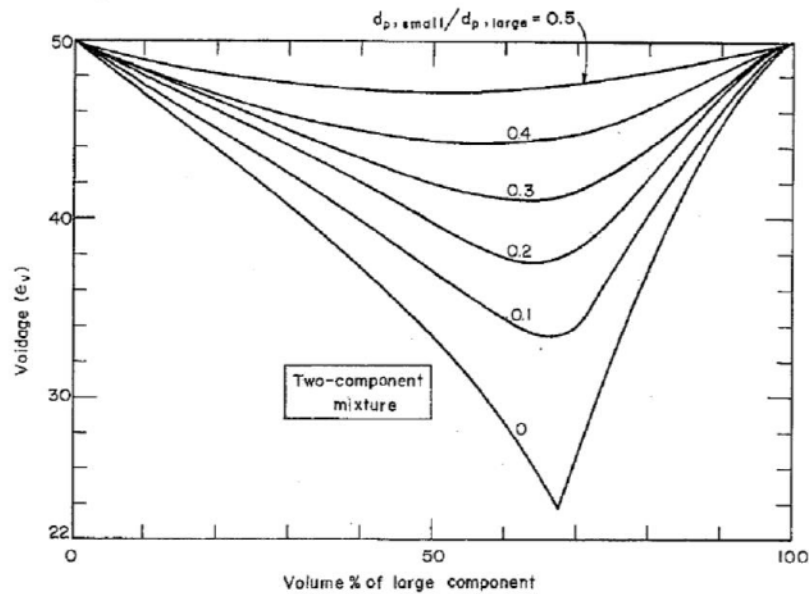


Abbildung 2-5: Einfluss der Korngrößenverteilung auf die Porosität [20]

2.3.2 Weiterverarbeitung von DRI und HBI

Der erzeugte Eisenschwamm kann anschließend aus dem Direktreduktionsreaktor, situationsbedingt direkt heiß oder von einer Lagerstätte in kaltem Zustand, in ein Schmelzaggregat chargiert und eingeschmolzen werden. Die wichtigsten Einsatzgebiete der DRI Pellets sind:

- im Elektrolichtbogenofen, entweder in Kombination mit Schrott oder als reine DRI-Charge
- in Gießereien als Eisencharge
- als Kühlmittel oder Sauerstoffkonverter
- im Hochofen, um die Durchsatzleistung zu steigern und die spezifische Verbrauchsrate an Reduktionsmittel zu senken

Hierbei ist es wichtig, ausreichende Kenntnisse über die verbleibenden Verunreinigungen, den Kohlenstoffgehalt und den Metallisierungsgrad des DRI oder HBI Materials zu besitzen.

Je höher der metallische Gehalt an Eisen und je geringer der FeO und Fe₂O₃ Gehalt, desto hochqualitativer und energieeffizienter ist das DRI für die oben genannten Einsatzgebiete. [19]

2.4 Direktreduktion von Eisenoxiden zu DRI

Dieses Kapitel zeigt detailliert die wichtigen chemischen Reaktionen, inklusive der thermodynamischen Hintergründe der Direktreduktion, auf. Zusätzlich werden Informationen über die gasförmigen Reduktionsmittel angegeben, da diese eine wesentliche Rolle spielen und durch gute Prozessführung wiederverwendet werden können. Ebenfalls von Bedeutung sind die physikalischen Eigenschaften von DRI und HBI, sowie die Reoxidation durch falsche oder zu lange Lagerung.

2.4.1 Chemische Reaktionen bei der Reduktion von Eisenoxiden

Als Energieträger und Reduktionsmittel, für die DRI Produktion, kommen gasförmige Kohlenwasserstoffe in Frage, die durch „Reforming“, also mittels H_2O und CO_2 in H_2 und CO transformiert werden. Am häufigsten wird hierfür Erdgas eingesetzt. Ein typisches Beispiel für die Zusammensetzung eines Einsatzgases ist in **Tabelle 2-5** angegeben. Die meisten Direktreduktionsanlagen setzen Gase mit niedrigen CO Anteilen und hohen H_2 Anteilen ein. Sollte das Reduktionsgas aus einem CO haltigem Einsatzgas bestehen, findet dadurch außerdem eine Aufkohlung statt. Äußerst hilfreich zur Beschreibung der Reduktionsbedingungen ist das Baur-Glässner Diagramm, siehe **Abbildung 2-6**. Dieses zeigt die stabilen Bereiche der Eisen- und Eisenoxidphasen in Abhängigkeit der Temperatur und der Gaszusammensetzung an. Dadurch können die Reduktionsparameter entsprechend dem Prozessdesign angepasst werden. Bei niedrigeren Temperaturen ist CO das effektivere Reduktionsmittel, da dessen freie Enthalpie etwas niedriger ist als jene von Wasserstoff. Jedoch ist bei höheren Temperaturen H_2 effizienter, da über $900^\circ C$ dessen Gibbs-Energie niedriger ist. Die graphische Darstellung der freien Enthalpien in Abhängigkeit der Temperatur für die Reaktionen mit Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid sind in **Abbildung 2-7** zu sehen.

[1],[21]

Tabelle 2-5: Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Reduktionsgases durch den Reformingprozess [3]

Gase	Gas Eingang (Erdgas & wiederverwendetes Prozessgas) in Vol.-%	Gas Ausgang (Reforminggas) in Vol.-%
H ₂	35	55
CO	19	35
CO ₂	15	2
H ₂ O	13	6
CH ₄	17	1
N ₂	1	1
Temperatur in °C	580	980

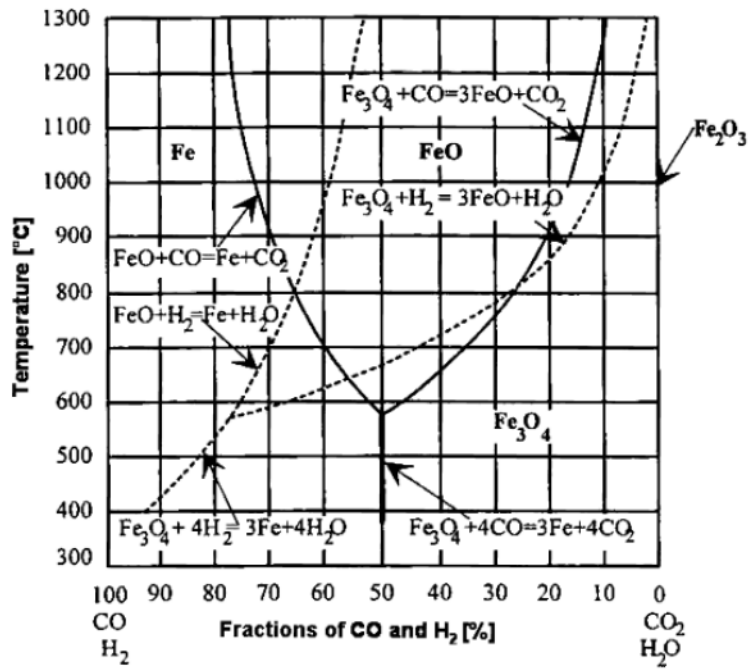


Abbildung 2-6: Baur Glässner Diagramm [22]

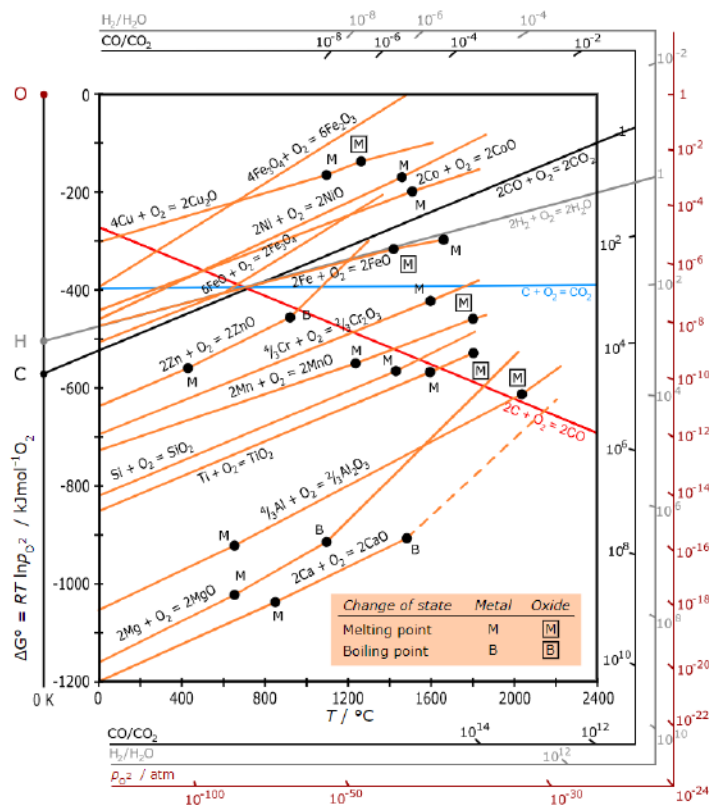
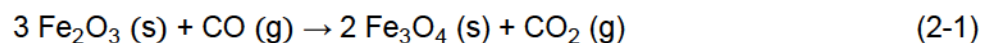


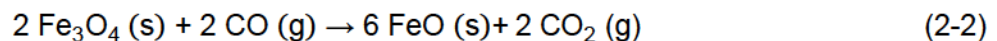
Abbildung 2-7: Richardson Ellingham Diagramm [23]

Alle wesentlichen chemischen Reaktionen für die Direktreduktionsverfahren sind bereits in Kapitel 2.3 **Abbildung 2-3** illustriert worden, um einen groben ersten Überblick zu verschaffen. Eine Reduktion nach der chemischen Definition bedeutet die Aufnahme von Elektronen an einem Kation. Eisenoxide bestehen aus Eisenkationen, welche Elektronen aufnehmen und Sauerstoffanionen, welche Elektronen abgeben. Die Eisenoxide des Erzes durchlaufen in Abhängigkeit ihrer Oxidationszahl eine Reihe von chemischen Reduktionsprozessen, bis sie schließlich in Form von metallischem Eisen vorliegen. Hervorzuheben sind die Standardenthalpien der gesamten Reduktion (2-1) bis (2-8). Die Reduktion mit reinem CO ist exotherm, wodurch während dieser Reaktion sogar Wärme freigesetzt wird. Lediglich die Aktivierungsenergie ist nötig, um den Ablauf zu initiieren. Dem gegenüber ist die Gesamtreduktion mit H₂ endotherm. Folglich wird dafür eine größere Menge an zugeführter Wärme benötigt. Die angeführten Reaktionen sind von den Gasdrücken unabhängig. [1],[21]

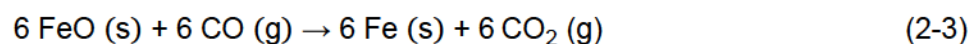
Chemischen Reaktionen für die Reduktion von Eisenoxiden durch Kohlenstoffmonoxid als Reduktionsmittel: [21]



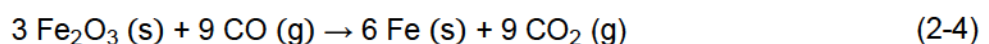
$$\Delta H^0 = -24,854 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H^0 = +45,253 \text{ kJ/mol}$$

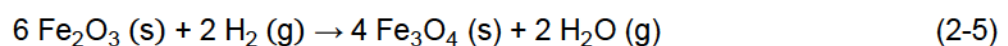


$$\Delta H^0 = -75,768 \text{ kJ/mol}$$

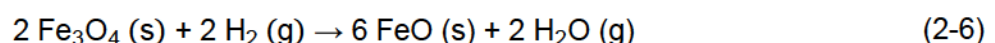


$$\Delta H^0 = -55,368 \text{ kJ/mol}$$

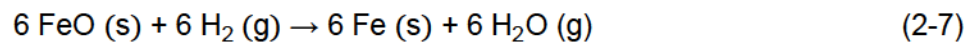
Chemische Reaktionen für die Reduktion von Eisenoxiden durch Wasserstoff als Reduktionsmittel: [21]



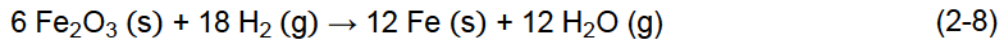
$$\Delta H^0 = +32,676 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H^0 = +127,63 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H^0 = +171,38 \text{ kJ/mol}$$



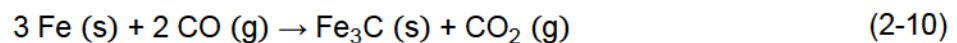
$$\Delta H^0 = +630,72 \text{ kJ/mol}$$

Für die Aufkohlung des Eisenschwammes sind das Boudouard Gleichgewicht, die Gase CO und CH₄ verantwortlich, siehe Formel (2-9) bis Formel (2-11). Untersuchungen haben gezeigt, dass der Kohlenstoff Großteils in Form von Fe₃C vorliegt, während lediglich ein kleiner Teil als Graphit vorliegt. Die Relation der beiden Formen ist bestimmt durch das Direktreduktionsverfahren, der chemischen Zusammensetzung des Reduktionsgases, der Prozesstemperatur, dem Schwefelgehalt und von der molaren Masse der Kohlenwasserstoffe. [1],[11],[17],[21],[24]

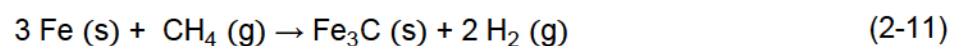
Boudouard Gleichgewicht und Aufkohlungsreaktionen von DRI durch CO und CH₄: [21],[24]



$$\Delta H^0 = -173,7 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H^0 = -148,7 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H^0 = +98,34 \text{ kJ/mol}$$

Wichtige Kennwerte für die Angabe von DRI sind außerdem der Reduktions- und der Metallisationsgrad. In **Tabelle 2-6** ist eine typische Eisenschwammzusammensetzung ersichtlich. Der totale Eisengehalt und der Metallisierungsgrad sind die wichtigsten Parameter und sollten so hoch wie möglich sein. Der Metallisierungsgrad ist stark von der Verfahrenstechnik, sowie der anschließenden Lagerung abhängig, nähere Informationen sind in Kapitel 2.4.3 angeführt. Zusätzlich nimmt der Kohlenstoffgehalt aus thermodynamischer Betrachtung eine bedeutende Rolle ein, da ein höherer Kohlenstoffgehalt im DRI Pellet nützlich ist, weil mit dem Einblasen von Sauerstoff in z.B. Elektrolichtbogenöfen exotherme Reaktionen in Gang gesetzt werden können. Das resultiert in einem verminderten elektrischen Energiebedarf, während die Temperatur weiter ansteigt. Hingegen sollten der Schwefelgehalt so niedrig wie möglich sein, mindestens aber im geforderten Rahmen der zu erzeugenden

Stahlgüten liegen. Schwefel kann auch durch Verwendung von niedrig qualitativen Reduktionsgasen in den porösen Eisenschwamm gelangen. Die gesamte Gangart befindet sich meistens zwischen 2 und 4 [17] Massenprozent. Der Siliziumdioxidanteil ist für die Berechnung der Zuschlagsstoffe im EAF von höchster Priorität. Unerwünschte Spurenelemente, wie Kupfer, Zink, Blei, Zinn, Arsen oder Molybdän sind zwar in der Schmelze unerwünscht, gelangen aber überwiegend durch den Schrott in den Rohstahl. Falls es bei der Stahlproduktion der DR-EAF Route also zu Verunreinigung mit Spurenelementen kommt, ist dies dem Schrott zu verschulden. Phosphor kann in vielen verschiedenen Formen in Eisenerzen auftreten. Er reagiert, während der Direktreduktion, nicht und verbleibt daher oxidisch im Eisenschwamm. Der prozentuale Anteil ändert sich natürlich, da die Gesamtmasse aufgrund der Sauerstoffentfernung sinkt. Am häufigsten liegt Phosphor in den Erzen als Apatit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ vor. Die Bindungsart ist stark von dem Phosphorgehalt und der Art des Erzes abhängig. In Limonit kommt es zum Beispiel oft zur Bildung von Hydroxidapatiten wie $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Seltener sind Phosphate wie Vivanit $\text{Fe}_3^{2+}[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in den Erzen aufzufinden. [1],[17],[21],[25],[25]

Im Vergleich dazu hat die umweltfreundliche Wasserstoffreduktion für Eisenerz den Nachteil, dass das DRI keinen Kohlenstoff enthält und dadurch im EAF größere elektrische Energiemengen benötigt werden. Die Größe der DRI Pellets kann zwischen durchschnittlichen 4 mm und 20 mm [17] variieren. Probenwerte von DRI Pellets einer MIDREX Anlage wurden im anschaulichen Vergleich in **Tabelle 2-7** angegeben. Durch diverse Methoden der analytischen Chemie konnte außerdem die Verteilung von Magnetit und Hämatit in einem Pellet untersucht werden. Wüstit ist unter atmosphärischen Bedingungen thermodynamisch instabil und zerfällt unterhalb von 570°C in Magnetit und Fe. Magnetit kann alternativ als $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ angeschrieben werden. Dadurch ist ersichtlich, wie die Fe^{2+} Ionen der Oxide, bei atmosphärischen Bedingungen, trotzdem vorliegen können. [1],[17],[21],[25]

Auch die Art der chemischen Bindung bzw. das Vorkommen von Kohlenstoff in DRI Materialien ist von höchster Bedeutung, da Zementit andere physikalischen Eigenschaften als Graphit aufweist. [26],[27]

Tabelle 2-6: Durchschnittliche chemische Zusammensetzung von DRI [1],[11],[15],[17]

Parameter	Massen-%
Fe_{tot}	92-95
Fe_{met}	85-90
Metallisationsgrad	92-95
C	0-4
S	0,005-0,015
P	0,02-0,09
SiO_2	1,0-2,0
Al_2O_3	$\leq 1,0$

Tabelle 2-7: Chemische Zusammensetzung von DRI Fines einer MIDREX Anlage mit 2,36-3,35 mm Korngröße [15]

Parameter	Massen-%
Fe_{tot}	95,2
Fe_{met}	88,6
Fe^{2+}	1,57
Fe^{3+}	5,02
C	1,33
O*	2,61
S	0,03
SiO_2	0,7
Feuchtigkeit	0,44

*berechnet über Eisenionengehalt, an Eisenionen gebundener Sauerstoffgehalt

2.4.2 Physikalische Eigenschaften von DRI/HBI

Neben der chemischen Zusammensetzung spielen auch die physikalischen Eigenschaften für die weitere Verwendung der Pellets eine Rolle, wie zum Beispiel das Verhalten von DRI/HBI in der EAF Schlacke. Durch die im Rahmen der Direktreduktion erzeugten Produktgase, nimmt die Partikeldichte der Pellets dezent ab und zurückbleibt der sehr leichte, poröse Eisenschwamm. Um die Reoxidation zu minimieren und die Dichte zu steigern, was zu einer Verbesserung der Logistik führt, können die heißen Pellets direkt nach dem Reduktionsschacht brikettiert werden, wodurch die Dichte signifikant ansteigt. In **Tabelle 2-8** ist zu erkennen, dass zwischen der Dichten eines Partikels, der Rohdichte und der einer Schüttung von Pellets unterschieden wird, da aufgrund der Hohlräume zwischen den Pellets bzw. Brikettes die Dichte der Schüttung weitaus geringer ausfällt. Für HBI jedoch ist zu erkennen, dass durch die Brikettierung eine Steigerung der Rohdichte um den Faktor 1,67 zu vermerken ist und die Schüttdichte interessanterweise nicht signifikant ansteigt. [17]

Tabelle 2-8: Physikalische Eigenschaften von DRI Pellets und HBI [17],[28]

	DRI	HBI
Schüttdichte	1,6-2 t/m ³	2,5-3,3 t/m ³
Partikeldichte	3,5 t/m ³	5 t/m ³
Korngröße der Pellets	4-20 mm	35x50x110 mm

2.4.3 Reoxidation

Ein großes Problem bei der Handhabung und Lagerung von DRI stellt die Oxidation dar. Der hohe Anteil an metallischem Eisen und die große spezifische Oberfläche, führen zu idealen Bedingungen für die Oxidation von Eisen, auch unter atmosphärischen Bedingungen. Abhängig von einigen Parametern wie Luftfeuchtigkeit, Sauerstoffpartialdruck und Umgebungstemperatur schreitet die Oxidation unterschiedlich schnell voran. In **Abbildung 2-8** ist die fortgeschrittene Oxidation eines DRI Pellets zu sehen, die bereits nach 10-12 Tagen mit Kontakt an Atmosphäre (20,9 Vol.-% O₂) auftreten kann. Das Experiment wurde an einem überdachten Lagerplatz durchgeführt, um direkten Kontakt mit Regenwasser zu verhindern. Mit diversen Verfahren wie Heißbrikettieren (HBI), Schutzgasatmosphäre oder Beschichtungstechniken kann die Oxidation auf ein Minimum reduziert werden, um DRI auch

über längere Zeiträume mit minimalen Oxidationsverlusten lagern zu können. Die Reoxidation wird mit der Formel (2-12) berechnet. [29]

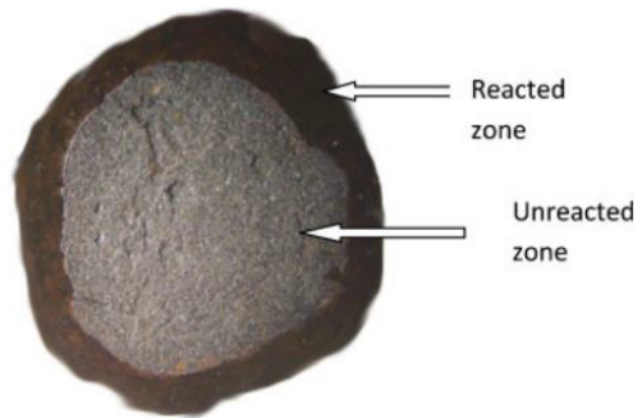


Abbildung 2-8: Fotomikroskopische Aufnahme eines reoxidierten DRI Pellets (Grad der Reoxidation 5,9%) [29]

Der Grad der Wiederoxidation (Reoxidation) α ist gegeben durch die Formel:

$$\alpha = \frac{\text{zusätzliche Masse O}_2 \text{ durch Wiederoxidation}}{\text{Masse O}_2 \text{ für die gesamte Transformation von Fe}_{\text{met}} \text{ und Resten FeO to Fe}_2\text{O}_3} \quad (2-12)$$

Wie in **Abbildung 2-9** zu sehen ist, erreichen DRI Pellets bereits nach einem Monat einen Reoxidationsgrad zwischen 10 und 20 Prozent bei durchschnittlichen 27°C und 36% Luftfeuchtigkeit. Dies sind dramatische Entwicklungen, da dadurch die zuvor geleistete Reduktion vermindert wird. Die Reoxidation wird maßgeblich durch die folgenden Parameter stark beeinflusst:

- Umgebungstemperatur
- Luftfeuchtigkeit
- Größe der Pellets
- Porosität
- Gehalt an metallischem Eisen
- FeO Gehalt

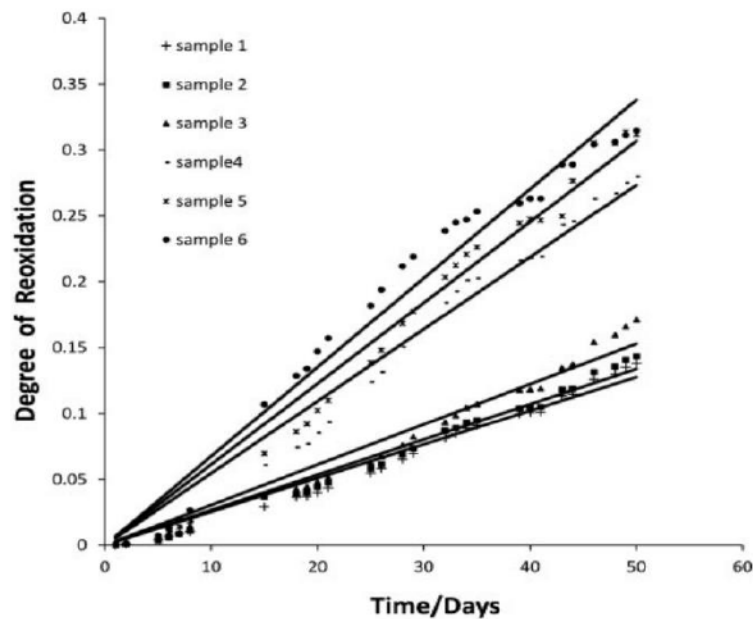


Abbildung 2-9: Reoxidation von DRI bei Raumtemperatur [29]

2.5 Chemische Reaktionen und Mechanismen von DRI während dem Aufheizen

Abhängig davon, ob DRI Pellets Kohlenstoff enthalten, wirkt sich das signifikant auf die Wechselwirkungen und Mechanismen der einzelnen Phasen bei erhöhten Temperaturen aus.

2.5.1 Chemische Reaktionen und Mechanismen von kohlenstofffreiem DRI während des Erhitzens unter Argon Schutzgasatmosphäre

Im industriellen Bereich wird DRI unter atmosphärischen bzw. oxidierenden Bedingungen aufgeschmolzen. Um die einzelnen Mechanismen besser analysieren zu können, wird im Laboratorium häufig Schutzgas als Bedingung eingesetzt, um damit Einflüsse zu isolieren und somit die Wechselwirkungen zwischen einzelnen Mechanismen zu verringern. Die Oxidphasen im Eisenschwamm variieren je nach Verfahren signifikant. Einflussparameter ist u.a. die Temperatur. Auch das Gas, welches zur Kühlung eingesetzt wird, kann in Abhängigkeit vom Reinheitsgrad zur Oxidation führen. (Volumenstrom und Temperatur des kühlenden Gases). Dies hat folglich einen Einfluss auf das Aufheizverhalten von DRI Pellets, da die Eisenoxide unterschiedliche Schmelzpunkte haben. Ein chemischer Effekt, der bei hohen Temperaturen zusätzlich auftreten kann, ist die sogenannte thermische Zersetzung, die

Reaktionen sind in (2-14) bis (2-16) angegeben. Diese trifft auf die oxidischen Phasen FeO, Fe₂O₃ und Fe₃O₄ zu. Die Schmelzpunkte liegen für Wüstit bei 1371 °C, für Hämatit bei 1565 °C und für Magnetit bei 1597 °C. **Abbildung 2-10** demonstriert außerdem, dass reiner Wüstit unter 570°C nicht stabil ist. Das bedeutet jedoch gleichzeitig, dass Magnetit beim Aufheizen von DRI Pellets zu einem gewissen Teil in Wüstit zerfällt. [30],[31]

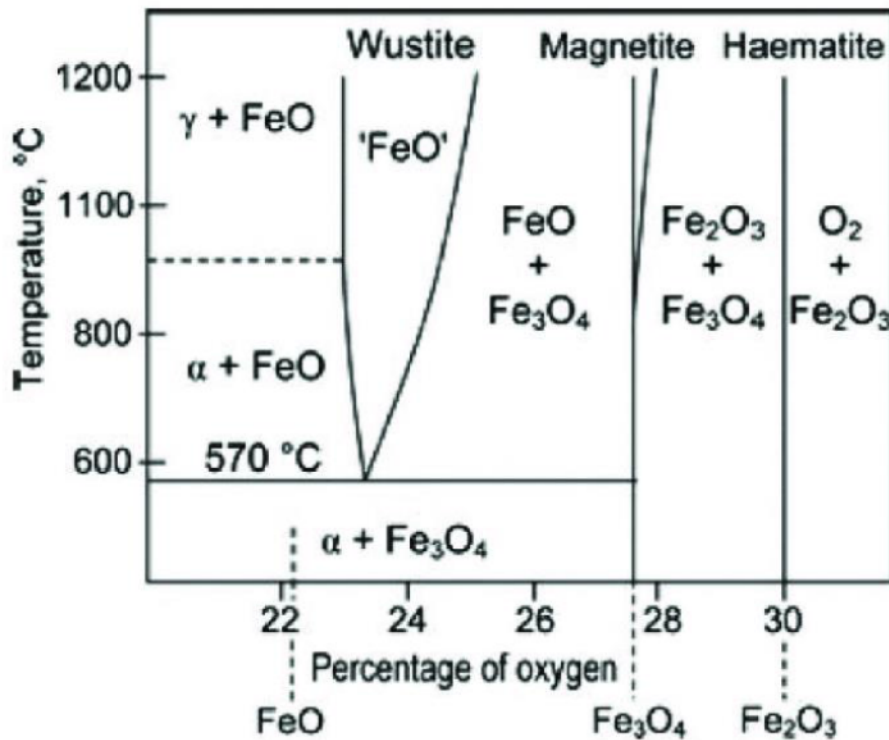
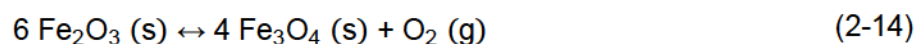


Abbildung 2-10: Eisen-Sauerstoff Phasendiagramm [32]

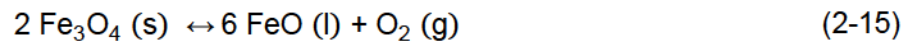
Da in Laborumgebung die Versuche auch unter Luftabschluss ablaufen können, wird dadurch die Mindesttemperatur für die thermische Zersetzung von Eisenoxiden herabgesetzt. Die thermische Zersetzung der jeweiligen Reaktionen läuft außerdem unterhalb der oben genannten Schmelztemperaturen ab. R_{eq} ist der äquivalente Reduktionsgrad durch thermische Zersetzung. [30]

$$R_{eq} = \frac{\Delta m_{\text{oxygen}}}{m_{\text{total oxygen}}} \quad (2-13)$$



$$\Delta G^0 = 500600 - 280,7 \cdot T$$

$$R_{eq} = 11,11\%$$



$$\Delta G^0 = 858200 - 392,6 \cdot T$$

$$R_{\text{eq}} = 33,33\%$$



$$\Delta G^0 = 256061 - 53,681 \cdot T$$

$$R_{\text{eq}} = 100\%$$

Zusätzlich ist zu beachten, dass die Zersetzungsreaktion von dem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} und dem Gesamtdruck p des Systems abhängt und dies durch folgende Formel (2-17) beschrieben werden kann:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p} \right) \quad (2-17)$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht ΔG mit 0 gleichzusetzen, daher kann die Formel umformuliert werden auf:

$$\Delta G^0 = - R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p} \right) \quad (2-18)$$

Unter idealen Laborbedingungen kann der Partialdruck von Sauerstoff auf $p_{\text{O}_2} = 0$ gesetzt werden, wenn eine vollständige Schutzgasatmosphäre vorliegt. Auch unter realistischen Laborbedingungen mit zum Beispiel 20 ppm Sauerstoff, würde das nur 2 Pascal Partialdruck bedeuten und wie in **Abbildung 2-11** zu sehen ist, würde die thermische Zersetzung schon bei sehr niedrigen Temperaturen starten. Rein mathematisch betrachtet, kann die thermische Zersetzung von Hämatit schon bei 20°C starten, wenn der Sauerstoffpartialdruck 10^{-70} Pa betragen würde. Eine Eingabe von 0 Pa des Sauerstoffpartialdrucks führt zu einem ungültigen Ergebnis, da der natürliche Logarithmus für 0 nicht definiert ist. Abhängig davon, wie effizient die Versuchsatmosphäre evakuiert und anschließend mit Schutzgas gespült wird, kann Hämatit bereits ab 1056°C bei 1 ppm Sauerstoff oder ab 1128°C und 10 ppm Sauerstoff thermisch in Magnetit zerfallen. Magnetit dagegen zerfällt zwischen 1490 und 1560°C, wenn der Sauerstoffpartialdruck zwischen realistischen 1-10 Pa liegt. Die Wüstit Zersetzung hingegen, ist bis zu 2200K weitgehend nur bei geringsten Sauerstoffpartialdrücken möglich. [30]

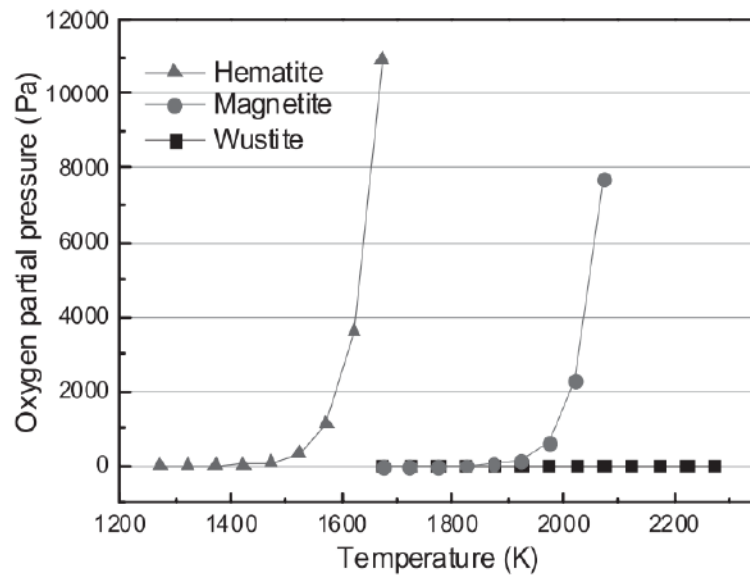
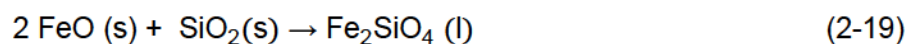


Abbildung 2-11: Thermische Zersetzung von den Eisenoxiden [30]

Bei Charakterisierung des Erhitzungsverhaltens von DRI ist neben dem metallischen Anteil auch die Gangart beachtenswert. Während der Direktreduktion kann, abhängig davon, wie die Eisen- und Gangartphasen verteilt sind, durchaus eine Reaktion zwischen Wüstit und Siliziumdioxid auftreten und in Form von Fayalit sehr früh abschmelzen. In Gleichung (2-19) ist zu sehen, dass bei typischen Temperaturen der Direktreduktion von 900-1100°C die Bildung von Fayalit durch die negative Gibbs'sche Energie thermodynamische möglich ist. Bei dem Aufschmelzen von DRI Pellets in Schutzgasatmosphäre werden Temperaturen jenseits der 1200°C erreicht und dadurch kann, wie in **Abbildung 2-12** zu sehen ist, der bei der Direktreduktion erzeugte Fayalit ab 1183°C aufschmelzen. Es gilt also zu bedenken, dass es bei erhöhten Temperaturen zu Reaktionen zwischen einzelnen Phasen der Gangart kommen kann. [33]



$$\Delta G^0 = -33231 + 15,26 \cdot T$$

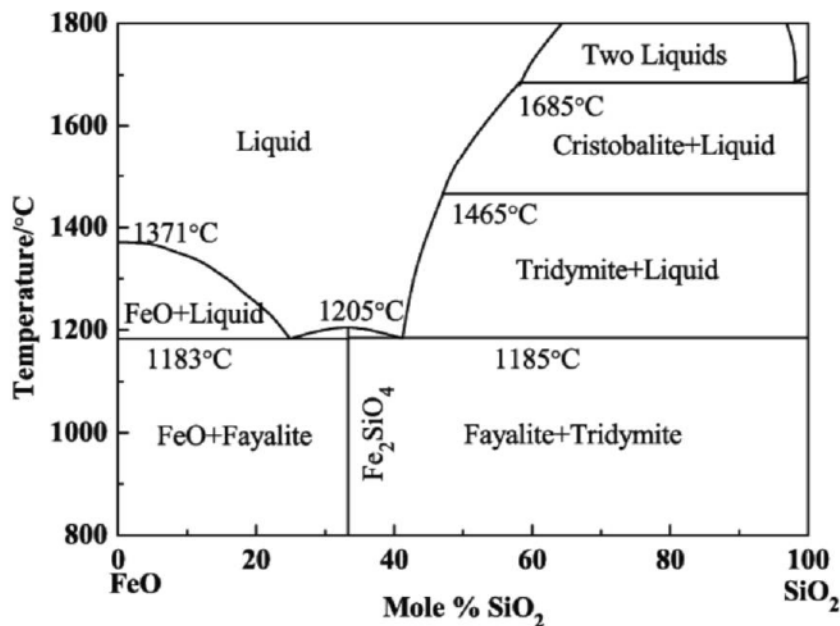


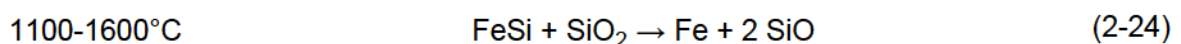
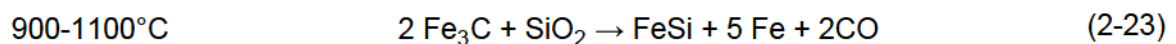
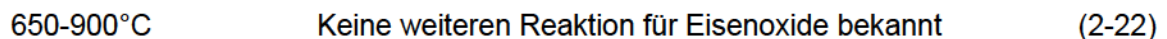
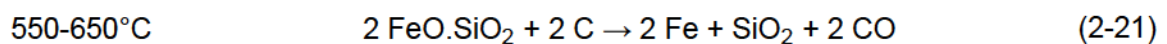
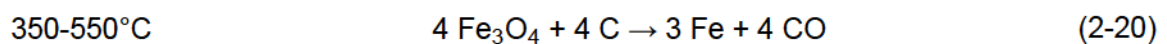
Abbildung 2-12: Binäres Phasendiagramm Wüstit-Siliziumdioxid [33]

2.5.2 Chemische Reaktionen und Mechanismen von kohlenstoffhaltigem DRI während des Erhitzens unter Argon Schutzgasatmosphäre

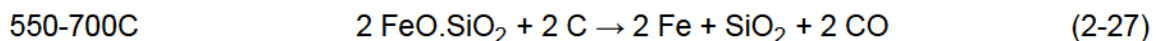
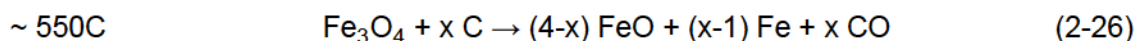
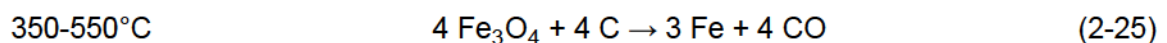
Es gibt einige chemische Prozesse, die während des Aufheizens von DRI auf Temperaturen über 1000°C erwartet werden. Zunächst sollte der freie Kohlenstoff in dem Pellet mit dem verbleibenden Eisenoxid reagieren und es sollte CO produziert werden, welche ab ungefähr 500°C eintritt und bis 700°C [15] abgeschlossen ist, wenn genug Sauerstoff vorhanden ist. Stöchiometrisch gibt es einen limitierenden Faktor und das ist in der Regel das Eisenoxid. Sollte kein oder wenig Eisenoxid zur Verfügung stehen, dann besteht theoretisch die Möglichkeit, dass der Kohlenstoff mit oxidischer Gangart reagiert. Wie schon in Kapitel 2.4 angesprochen, liegt Kohlenstoff in Form von Zementit und Graphit, im DRI vor. Das Verhältnis der beiden Phasen ist von mehreren Parametern abhängig. Der wichtigsten Parameter beinhalten die Prozesstemperatur der Direktreduktion, Partialdrücke von CO, H₂, CH₄, die darauffolgende Kühlgeschwindigkeit sowie die Schwefel-, Silizium-, und Mangangehälter des Erzes. Schwefel ist ein Zementitstabilisator. Generell kommt es zu einer starken Zementitbildung, sollte die Temperatur der Direktreduktion über 900°C betragen. Hingegen sind Temperaturen unter 900°C sowie ein hoher CO Partialdruck begünstigend für Graphitbildung. [15],[21]

Zusätzlich muss die Stabilität der metastabilen Zementitphase berücksichtigt werden. Die Temperatur, bei der der Zementit gebildet wurde, hat darauf einen großen Einfluss. Sollte der Fall $2,11 < \%C < 4,3$ [21] auftreten, dann zerfällt der über 1148°C gebildete Zementit nur sehr schwer. Wenn $\%C \geq 4,3$ [21] vorliegt, dann zerfällt der über 1148°C gebildete Zementit sehr leicht in Graphit, da der Gesamtkohlenstoffgehalt sehr hoch ist. Der massenprozentuale Anteil an Zementit, beträgt für DRI Pellets aus Zero Reformer Anlagen über 90%. Typischerweise beträgt der gesamte Kohlenstoffgehalt nicht mehr als 4 %. Es sollte jedoch erwähnt werden, dass mit $\%C \geq 4$ [21] der Graphitanteil stark zunimmt. Die Gleichungen (2-20) bis (2-24) zeigen die bisher bekannten Mechanismen von DRI, die bei einem Aufschmelzprozess unter gegebenen Prozessbedingungen erwartet werden können. Die thermodynamische Modellierung wurde mit FACT 2.1 durchgeführt. Auch der Gesamtsauerstoffgehalt hat einen signifikanten Einfluss auf die ablaufenden Reaktionen von DRI Pellets bei Aufheizverfahren. [15],[21]

DRI Zersetzungsreaktionen mit 2% Sauerstoffgehalt, welcher an Eisen gebunden ist: [15]



DRI Zersetzungsreaktionen mit 3% Sauerstoffgehalt: [15]



In **Abbildung 2-13** ist ein Ausschnitt des Richardson Ellingham Diagramm abgebildet, um ein genaueres Bild über die einzelnen Eisenoxid Phasen zu erhalten. Das Diagramm gibt nämlich Auskunft darüber, wie die Oxidationsneigung von Metallen in Abhängigkeit von der Temperatur verändert wird. Die Triebkraft für eine solche Reaktion wird durch die freie Enthalpie angegeben. Es ist daher ersichtlich, dass die Triebkräfte für die Reduktionen von Hämatit, Magnetit und Wüstit durchaus voneinander abweichen.

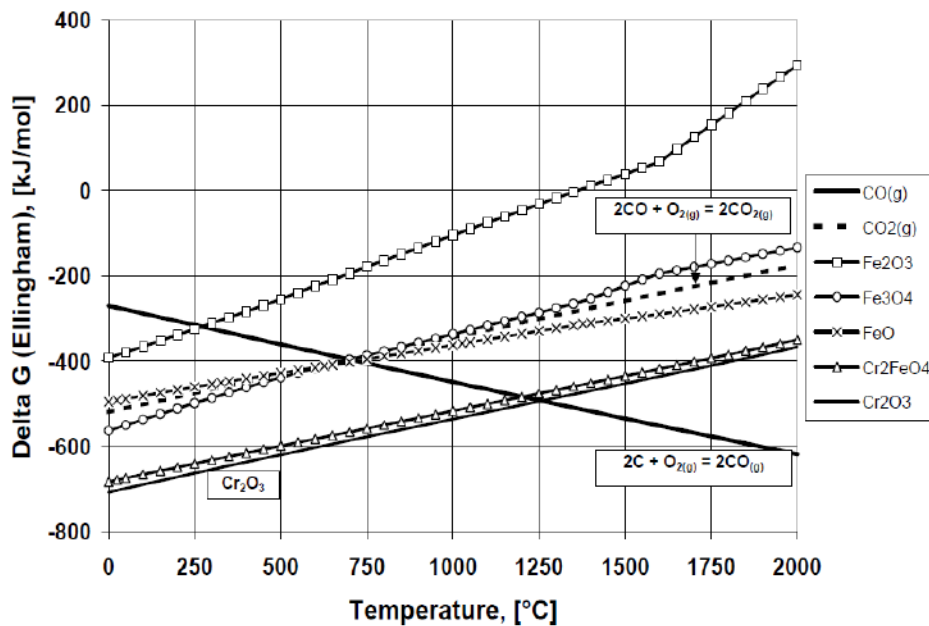
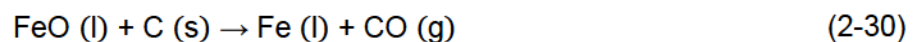


Abbildung 2-13: Richardson Ellingham Diagramm für die wichtigsten Reaktionen von DRI Pellets [21]

Eine zentrale Rolle für etwaige Mechanismen, spielt während dem Aufheizen im DRI Pellet der Zementit. Dieser hat einen Schmelzpunkt von 1227°C und wird ab 1400°C [21] zersetzt, dargestellt in (2-28) und (2-29). Der dadurch erzeugte Kohlenstoff erlaubt nun eine weitere Reduktion von verbliebenden Eisenoxidphasen im DRI ab 750°C, siehe (2-30) und (2-31). [21]



$$H^0 = -156,48 \text{ kJ/mol}$$



$$H^0 = -210,0 \text{ kJ/mol}$$

2.5.3 Chemische Reaktionen und Mechanismen von kohlenstoffhaltigen DRI Pellets während des Erhitzens im Elektrolichtbogenofen

Die wichtigsten Aufgaben eines Elektrolichtbogenofens umfassen das Schmelzen der festen Phasen, eine günstigere Veränderung der chemischen Zusammensetzung, das Abbinden von Verunreinigungen in der Schlacke und das Abstechen in eine Transportpfanne. Die benötigte Energie wird durch die Kombination aus elektrischer Energie und chemischer Energie

eingbracht. Elektrische Energie wird mit Hilfe von Elektroden aus Graphit erzeugt, während die chemische Energie durch Sauerstoffbrenner und die dadurch entstehenden exothermen Reaktionen bereitgestellt wird. Aluminium, Phosphor, Kohlenstoff, Silizium und Mangan besitzen eine höhere Affinität zu Sauerstoff als Eisen und bilden Oxide, welche durch exotherme Reaktionen entstehen und dadurch den Einsatz von elektrischer Energie verringern. Die relevanten Differenzen der Eigenschaften von Schrott und Eisenschwamm sind in der folgenden Aufzählung dargestellt: [19],[34]

Schrott: [19],[34]

- meist unbekannte chemische Zusammensetzung bzw. qualitativ schlechter als DRI
- Es ist schwierig ein gleichmäßiges Abschmelzen zu erreichen.
- Ungleichmäßiges Abschmelzen verzögert den Prozess und beeinträchtigt die Effizienz.
- Bruchschaden an Elektroden wahrscheinlicher
- niedriger elektrischer Energiebedarf; Chargieren ist nur durch Öffnen des Aggregates möglich, was in Wärmeverlusten (10-20 kWh/t) und Prozessverzögerungen resultiert.

Eisenschwamm: [19]

- chemische Zusammensetzung genau bekannt
- wenig Verunreinigungen mit Cu, Sn, Ni, Sn, As, Pb
- gleichmäßigeres Abschmelzen, führt zu geringerem Verschleiß an feuerfesten Wänden
- kontinuierliche Zugabe aus der 5. Dachöffnung, keine Wärmeverluste, effizienteres Abschmelzen
- Homogenisierung bzw. Selbstrührung der Schmelze durch kontinuierliche Zugabe, resultiert in einer besseren Reaktionskinetik zwischen Schlacke/Schmelze
- Elektrischer Energiebedarf sinkt je höher der Kohlenstoffgehalt im DRI
- Ein hoher Kohlenstoffgehalt unterstützt die Bildung von Schaumslagge und schützt dadurch das Feuerfestmaterial.

Außerdem existiert ein signifikanter Unterschied, ob kaltes oder heißes DRI in den EAF zugegeben wird. Dies spiegelt sich in unterschiedlichem Elektrodenkonsum wider. Bei kaltem DRI und einer DRI/Schrottrate von 9 kommt es zu einem Verbrauch von 2,1 kg/t [35]. Heißes DRI mit einer Temperatur von 600°C senkt bei gleichen Verfahrensparametern den Elektrodenverbrauch auf 1,7 kg/t [35].

2.5.4 Einfluss von kohlenstoffhaltigen DRI Pellets auf die EAF Prozessführung

Wie schon in Kapitel 2.4 angeführt, besitzen DRI Pellets und HBI eine hohe Reinheit, bzw. nur sehr geringe Gehälter an Verunreinigung wie Kupfer, Nickel und Chrom, Schwefel und Phosphor. Das bedeutet, dass erhöhte Werte an Schwefel und Phosphor in der Schmelze durch die Schrotzugabe zu erwarten sind. Durch die justierbaren Massenverhältnisse von Schrott zu DRI können, bei bekannter chemischer Zusammensetzung beider Zwischenprodukte, die zu erreichenden kritischen Gehälter jedoch wieder abgesenkt werden. Großindustriell wird mit DRI/HBI Anteilen, an der Charge, zwischen 0 bis 80% variiert. Durch empirische Versuche in einem 185 Tonnen EAF beobachteten Elkader et.al. [34], wie ein EAF Prozess durch unterschiedliches Chargieren von DRI Einsatz verändert wird. Die Forschungsgruppe stellte die Ergebnisse grafisch dar und entwickelte ein mathematisches Modell, um eine ungefähre Auswirkung der DRI Pellets auf die Schmelze abzuschätzen. Es gibt mehrere Einflussgrößen wie Temperatur der Schmelze, Schwefelgehalt des Schrottes, Menge und Qualität der Zuschlagsstoffe, die eine allgemein gültige Berechnung verhindern. In **Abbildung 2-14** und **Abbildung 2-15** sind Regressionen für die Schwefel- und Phosphorgehälter in Abhängigkeit des DRI/HBI Anteils abgebildet. Die chemische Zusammensetzung von Schrott und DRI Pellets waren im Vorhinein bekannt. Interessanterweise führten die Berechnung zu einem linearen Zusammenhang zwischen Schrott und Schwefelgehalt, und einem nichtlinearen zwischen Phosphor und Schrott. Außerdem führte der relativ hohe Gehalt an Siliziumdioxid in DRI Pellets zu einem erhöhten Bedarf an Zuschlagsstoffen. Somit wird mit einem erhöhten Kalkbedarf von 40 auf 60 kg/ton [34] Schmelze gerechnet, wenn der DRI Einsatz von 0 auf 80% [34] ansteigt. Das bedeutet auch eine durchschnittliche Steigerung der Schlackenmenge um 24,3 kg/ton [34].

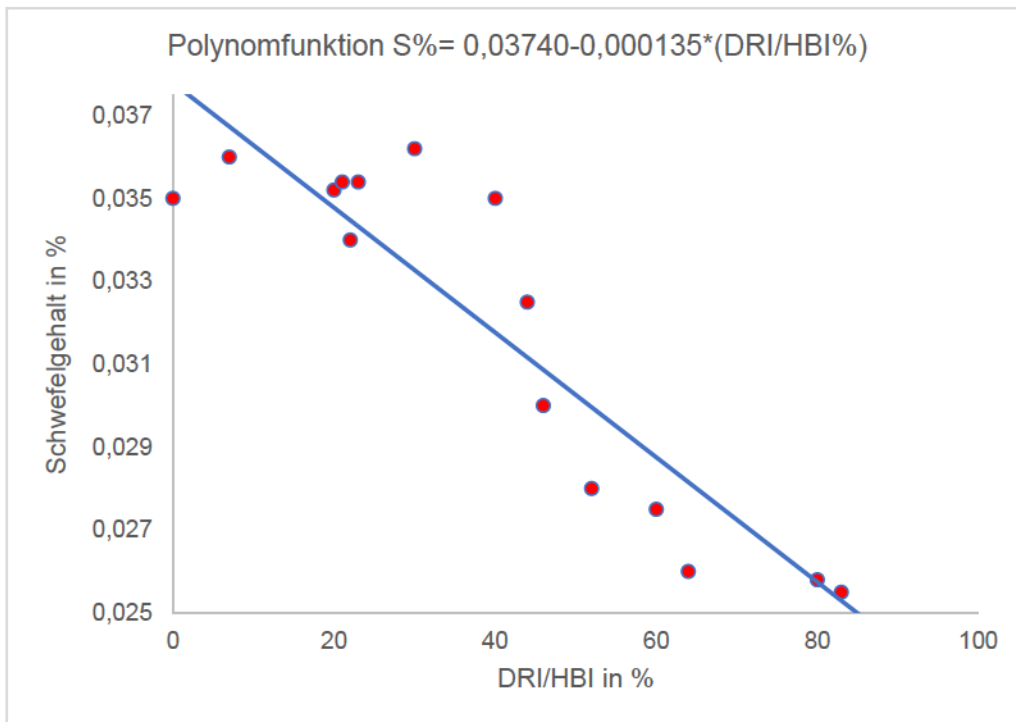


Abbildung 2-14: Einfluss von DRI auf den Schwefelgehalt in einem EAF [34]

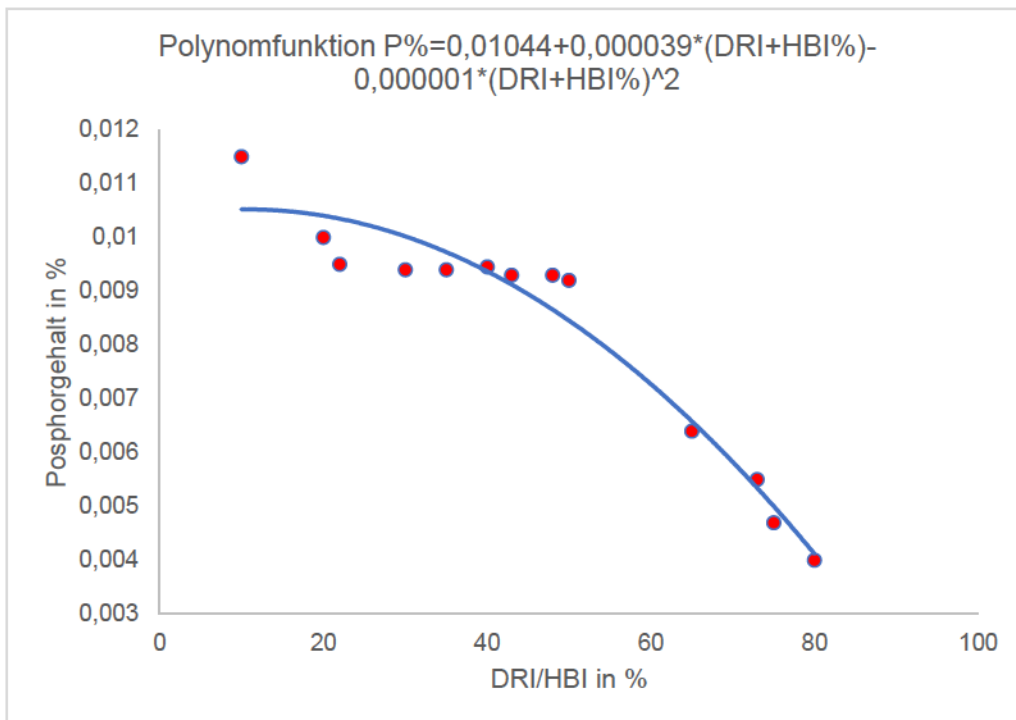


Abbildung 2-15: Einfluss von DRI auf den Phosphorgehalt in einem EAF [34]

Bei reinen Schrottchargen werden ungefähr 390 kWh/ton [34] benötigt, während bei 80% DRI Einsatz bis über 500 kWh/ton [34] anfallen. Es existiert eine Beziehung zwischen C und FeO in EAF Prozessen. In Abhängigkeit von Parametern wie Temperatur und Konzentration

der Phasen, stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Schmelze und Schlacke ein. Aufgrund der vergleichsweise schlechten Baddurchmischung ist im Elektrolichtbogenofen zur Erreichung niedriger %C-Gehalte, eine relativ hohe Eisenverschlackung notwendig. Neuere Verfahren wie das CRISP (Continuous Reduced Iron Steelmaking Process) Verfahren, welches ursprünglich aus der Nichteisenmetallurgie stammt, schaffen eine bessere Annäherung an das ideale Gleichgewicht. In **Abbildung 2-16** ist ein Vergleich der einzelnen Verfahren und des idealen Gleichgewichts zwischen FeO-C illustriert. Zum einen wird FeO durch die DRI Pellets selbst eingebracht und zum anderen durch den mit Sauerstofflanze eingeblasenen Sauerstoff auf die Schmelze bzw. Schrott. Der FeO Gehalt der Schlacke sollte hinsichtlich der Schaum Schlackenbildung, einer Minimierung der Eisenverluste und der Rohstahlzusammensetzung abgestimmt werden. Für eine Reduktionsreaktion im DRI Pellet, bei der die Eisenoxide komplett reduziert werden, müssten stöchiometrisch betrachtet pro 1% FeO 0,215% C enthalten sein. Das bedeutet, dass DRI mit einem Metallisierungsgrad von 93% einen Kohlenstoffgehalt von 1,4% benötigt. Erhöht sich der FeO Gehalt in der Schlacke um 1%, resultiert das in einem zusätzlichen Energiebedarf von 41 MJ/t für die Reduktionreaktion und verschlechtert die Ausbringung. [21],[35]–[37]

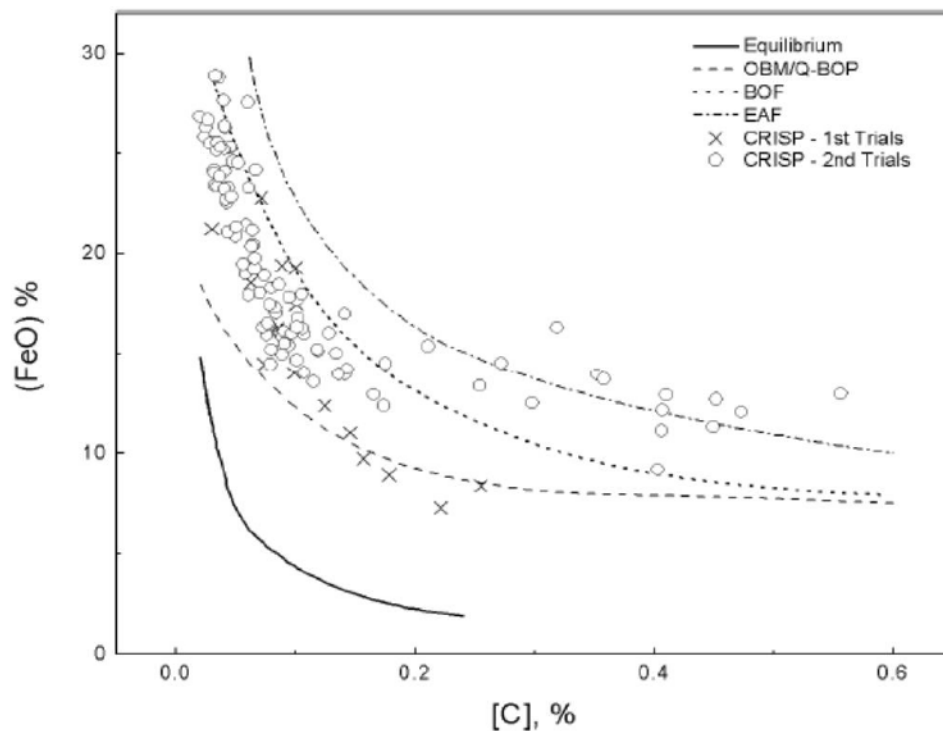


Abbildung 2-16: Beziehung von FeO-C in diversen Verfahren inkl. thermodynamischem Gleichgewicht [37]

Die Formeln (2-28) bis (2-31) zeigen thermodynamisch die wichtigsten Reaktionen auf, die im EAF mit dem DRI Zusatz auftreten. Dadurch wird klar, warum der Kohlenstoffgehalt im DRI so wichtig ist. Die exothermen Reaktionen verringern die elektrische Energie, die zum Aufschmelzen benötigt wird. Außerdem sorgt die Entwicklung von CO Gasblasen für ein Aufschäumen der Schlacke, welches für einen das Feuerfestmaterial schonenden Prozess notwendig ist. Auch die Prozesseffizienz im Elektrolichtbogenofen wird dadurch verbessert. Aufgrund des Sievert'schen Quadratwurzelgesetzes hat die Gasspülung eine Entfernung von Stickstoff zur Folge. Es muss jedoch beachtet werden, dass Pellets durch ihre geringe Dichte und damit starken Auftrieb, an die Oberfläche der Schmelze gelangen und somit die Gasentwicklung nicht die volle Effizienz erlangen kann. Da das DRI, während einem Schmelzprozess, kontinuierlich zugegeben wird, kommen die Pellets zuerst mit der Schlacke in Berührung. Aus dem Gesetz von Le Chatelier (hoher FeO Gehalt in der Schlacke) folgt, dass die Massenverhältnisse der Reaktion (2-30) favorisierend zugunsten des Fe Anteils sind. Die Industrie versucht auch genau aus diesem Grund die Kohlenstoffgehalte von DRI Pellets weiter zu steigern, um noch energieeffizienter einschmelzen zu können. **Abbildung 2-17** zeigt, dass der Metallisierungsgrad ebenfalls einen großen Einfluss auf den Energiebedarf hat. Der

Grund dafür ist die verminderte Ausbringung an metallischem Eisen bei steigendem Eisenoxidgehalt in der Schlacke. [21],[38]

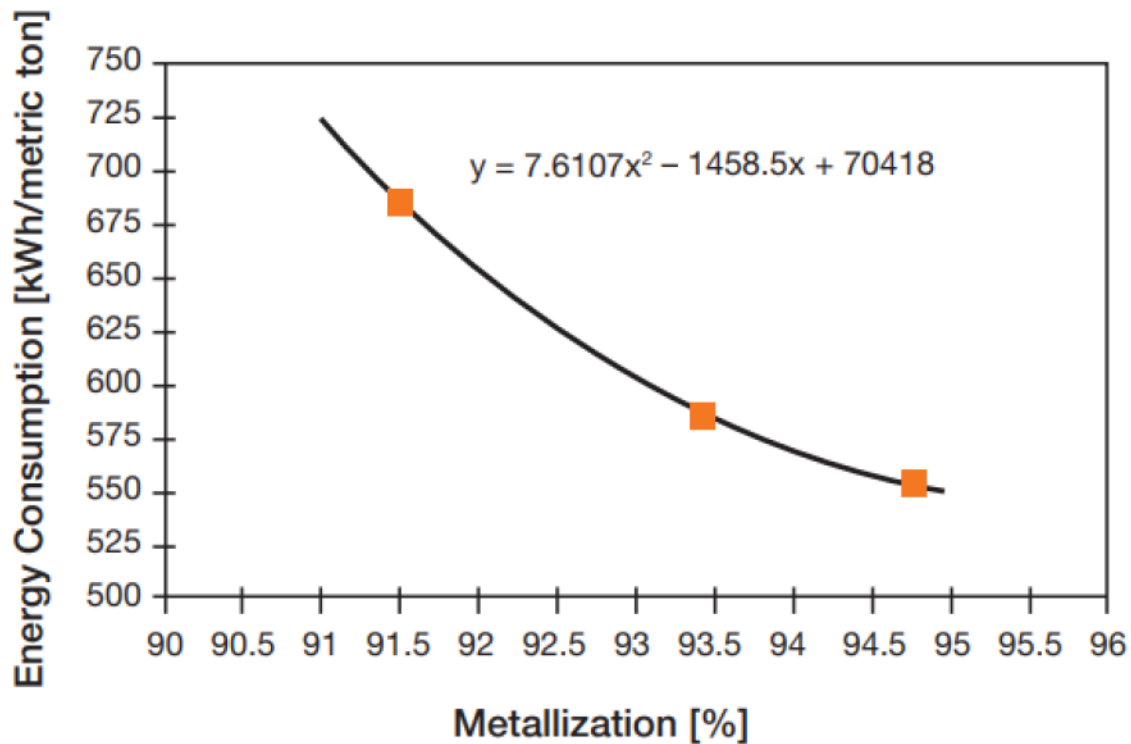


Abbildung 2-17: Energiebedarf zum Aufschmelzen von DRI in Abhängigkeit des Metallisierungsgrads [38]

2.5.5 Aufschmelzen von DRI Pellets in der Schlacke

Die Schlacke hat im oberen Bereich Temperaturen jenseits der 1600°C. Eine typische EAF Schlackenzusammensetzung kann etwa 25% FeO, 21% SiO₂, 4% Al₂O₃, 38% CaO und 12% MgO beinhalten. Die Basizität sollte unter anderem zum Schutz des Feuerfestmaterials >2 betragen. DRI Pellets werden kontinuierlich dem Schmelzprozess zugegeben, die Schlackenzusammensetzung wird überwacht und ständig angepasst. [39]

Das DRI Pellet erfährt während des freien Falls mehrere wichtige Mechanismen. Einer davon ist die konstante Temperaturzunahme. Zwischen 400°C und 1200°C [39] kommt es aufgrund der CO Formation zu einer ständigen Gasbildung im Pellet, siehe Gleichung (2-32). Erst danach kommt es zum kompletten Aufschmelzprozess, da die Gasfreisetzung einen Gasring um das Pellet erzeugt, und dadurch eine isolierende Wirkung hat. Das bedeutet, dass die Temperatur erst weiter steigen und somit das Pellet vollkommen abschmelzen kann, wenn die Gasentwicklung entweder durch schwindenden FeO oder C Gehalt limitiert wird. Die

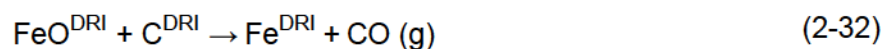
Inkubationszeit zwischen Pellet-Schlacken Berührung und vollständiger Entwicklung der Gassphäre beträgt in der Regel 2 bis 4 [39] Sekunden. Aufgrund mehrerer Mechanismen sind die Vorgänge in den Pellets aber nicht immer ident, sondern können in 3 Szenarien kategorisiert werden. Damit werden alle physikalischen Möglichkeiten abgedeckt, siehe **Abbildung 2-18**.

Im ersten Szenario sinkt das Pellet durch Schlacke und Schmelze, während sich eine sehr dünne und unsymmetrische Gassphäre um das Pellet bildet. Dies passiert bei Schlacken mit weniger als 18% FeO [39] Gehalt und Basizität von 2. [39]

Im zweiten Szenario bleibt das DRI Pellet aufgrund des Auftriebs in der Schlacke hängen und bewegt sich dort so lange, bis es schmilzt und als Tropfen schließlich in die Schmelze gelangt. Die Gassphäre bleibt während der Reduktion dicker als in Szenario 1. Der FeO Gehalt wird hier mit 25% [39] angegeben. Die Basizität beträgt ebenfalls 2. [39]

Das dritte Szenario zeigt ebenfalls ein Eintauchen des Pellets in die Schlacke, wird dort jedoch aufgrund der hohen Viskosität statisch festgehalten und Bewegungen sind nur sehr limitiert möglich. Dieser Fall tritt bei FeO Gehältern von 10% und B=2 auf, bzw. FeO Gehälter von 18% [39] und B=2,5 auf. [39]

Jedenfalls wurde bei allen drei Fällen beobachtet, dass das Pellet nach 16 bis 26 Sekunden [39] merklich an Volumen verliert, da der Sintermechanismus einsetzt. Die Reduktion mit Kohlenstoff wird üblicherweise in die primäre (2-32) und sekundäre (2-33) (inklusive CO Regeneration (2-34)) DRI Entkohlung eingeteilt. Abhängig vom Szenario, dauert die Reduktion des DRI FeO ungefähr 12-20 Sekunden [39], bevor das produzierte CO Gas mit dem FeO der Schlacke reagiert, die wiederum zwischen 30 und 60 Sekunden [39] dauern kann. [39]



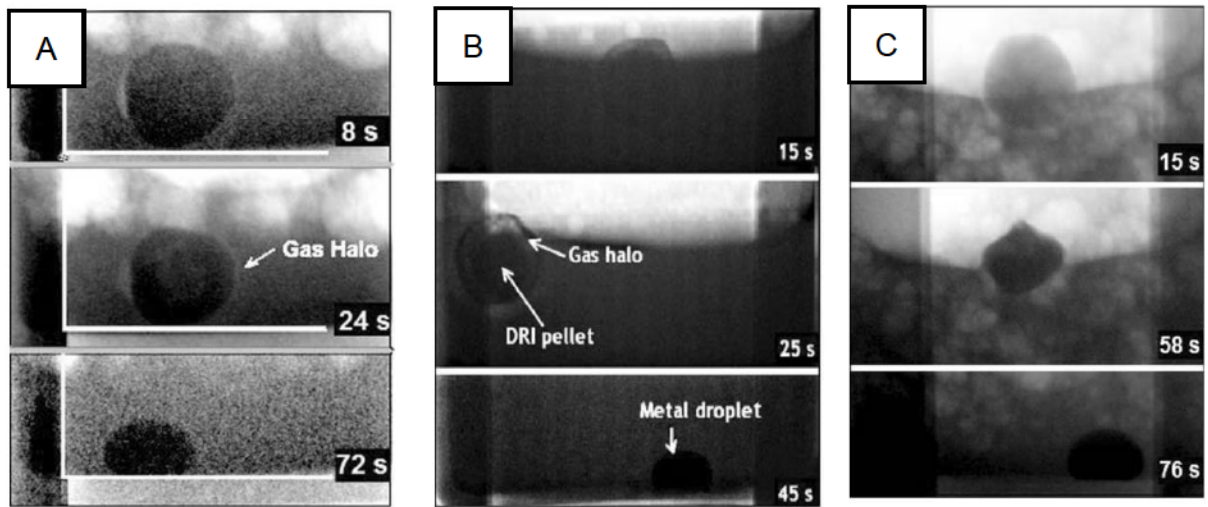


Abbildung 2-18: A.) Szenario 1; B.) Szenario 2 und C.) Szenario 3 [39]

3 Experimenteller Teil der Arbeit

Der experimentelle Teil der Arbeit umfasst Versuche an mehreren Apparaten, mit deren Hilfe die Aufgabenstellung erfüllt werden konnte.

3.1 Verwendete Apparaturen (Erklärung / Aufbau)

Zunächst werden in dem folgenden Kapitel die verwendeten Apparaturen und Werkzeuge inklusive eingestellter Parameter beschrieben, um Replikat der Versuche zu ermöglichen. Die verwendeten Hilfswerkzeuge, wie Fotoapparat, Hammer usw. werden nicht explizit aufgelistet.

3.1.1 Differenz Thermoanalyse DTA mit dynamischer Differenzkalorimetrie DSC STA 409 Firma Netzsch

Dieser Messapparat besteht im Prinzip aus einem Ofen, der mit unterschiedlichen Gasatmosphären durchströmt werden kann. **Abbildung 3-1** zeigt den Ofenraum. In diesem befinden sich je ein Referenz- und ein Probeniegel, welche mit Thermoelementen verbunden sind, um sowohl die absoluten Temperaturen als auch die Temperaturdifferenzen zwischen den beiden Seiten zu erfassen.

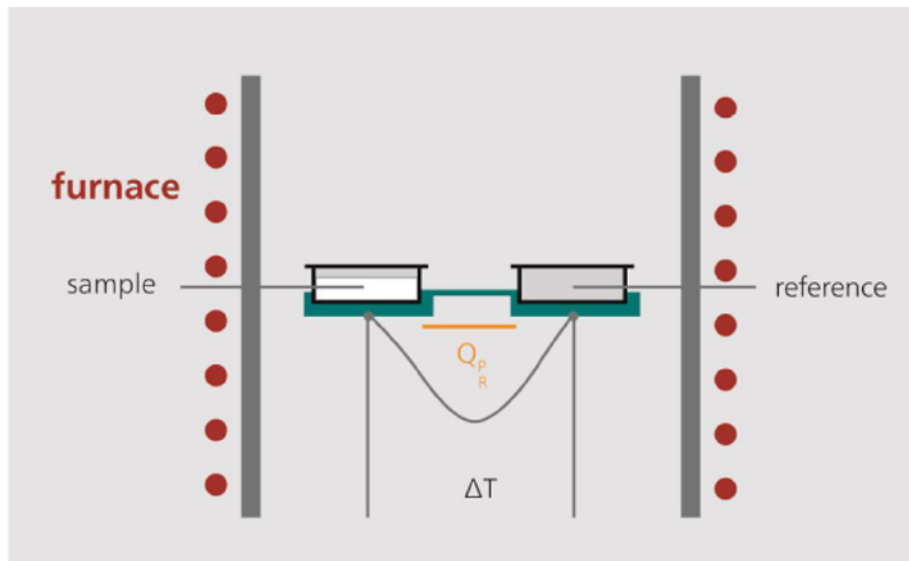


Abbildung 3-1: Schnitt einer DTA mit Proben- und Referenztiegel [40]

Durch die zusätzliche Masse mit bestimmter Wärmekapazität erwärmt die Probenseite langsamer als der leere Referenztiegel. Die Temperaturverläufe korrelieren jedoch miteinander. Sollte keine Phasenumwandlung stattfinden, bleiben die Verläufe parallel. Bei Schmelz- oder Kristallisationsprozessen findet keine Temperaturänderung in der Probe statt, bis die Probe vollständig transformiert ist, danach steigt die Temperatur wieder an. Diese Phänomene sind graphisch in **Abbildung 3-2** dargestellt. Die Thermoelemente messen die Temperatur durch elektrische Signale. Jedes Thermoelement besteht aus 2 verschiedenen Metalldrähten mit unterschiedlicher Wärmeleitfähigkeit, die sich je an der Messseite und einer Referenzseite mit bekannter Temperatur berühren. Durch die Temperaturdifferenzen der beiden Seiten ergibt sich durch die beiden unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten eine Spannungsdifferenz, welcher meist in μV gemessen wird. Durch den Zusatz der dynamischen Differenzkalorimetrie kann die Temperaturdifferenz durch geeignete Kalibration in Wärmestromdifferenzen umgerechnet werden. Dadurch sind eben auch Angaben wie Schmelzenergie in mJ oder cal möglich. [40]

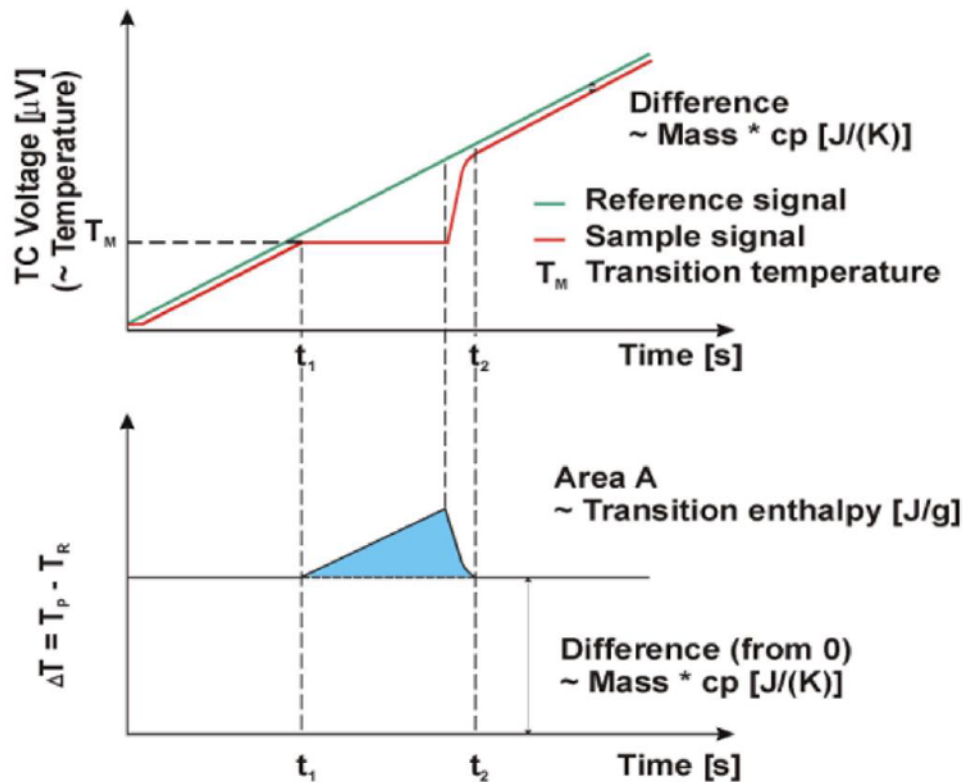


Abbildung 3-2: Signaldifferenz zwischen Proben- und Referenztiegel in μV aufgrund einer Phasentransformationen [40]

3.1.2 Lichtmikroskop Polivar Reichert-Jung MEF2

Die Lichtmikroskope bedienen sich den Gesetzen der Optik und können dadurch stark vergrößerte Bilder von kleinen Objekten bzw. Teiloberflächen von Objekten mit Hilfe von Licht darstellen. Der Vorteil hierbei liegt darin, dass, mit verschiedenen Vergrößerungsstufen, der geschliffene Probenkörper mit hell/dunkel Kontrasten beobachtet wird. Dadurch können erste Aussagen zur Gangart- oder Kohlenstoffverteilung getätigt werden. Präzise chemische Analysen sind nicht möglich, aber sie sind sehr hilfreich, um einen ersten Gesamteindruck über die Proben zu erhalten. [41]

Das MEF2 ist mit sechs verschiedenen Objektiven ausgestattet und schafft dadurch Vergrößerungen von x2,5, x5, x10, x20, x50 und x100, siehe **Abbildung 3-3**. Die Kamera zur Bildaufnahme hat 4MP und die Software Clemex Vision PE Software Version 7.0 wird für die Auswertung verwendet. [41],[42]

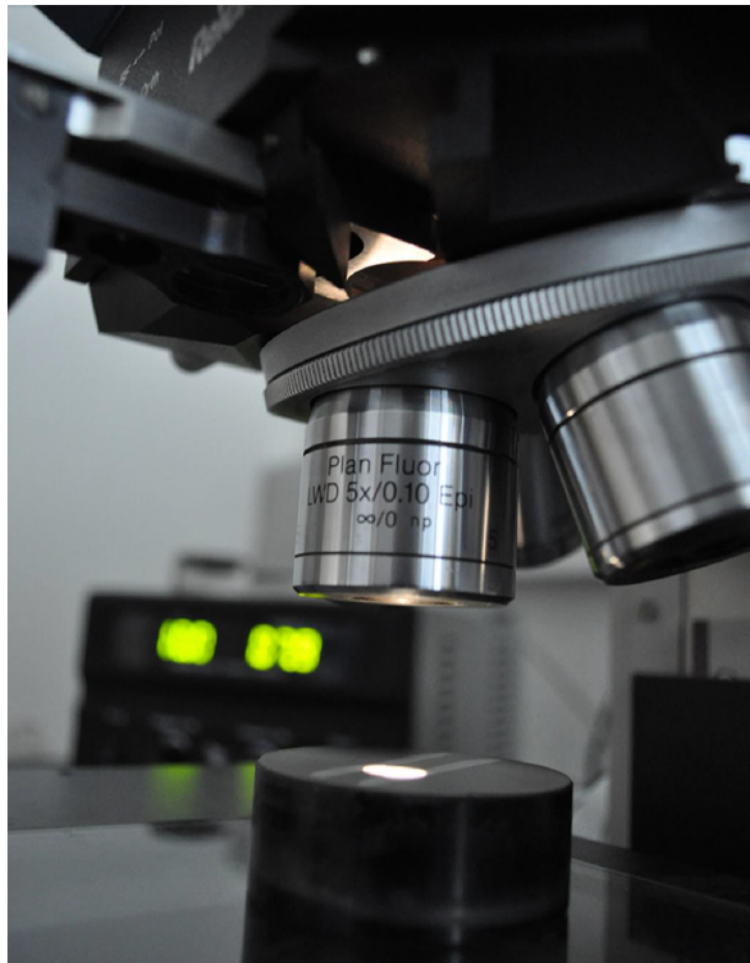


Abbildung 3-3: Polivar Reichert-Jung MEF2 am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie [42]

3.1.3 VL2000DX-SVF17SP HTLSCM System Firma Lasertec

Das „High Temperature Laser Scanning Confocal Microscope“ ist ein Apparat zur in situ Beobachtung von Phasenänderungen in verschiedenen Werkstoffen. Das Prinzip beruht darauf, dass ein He-Ne Laser ein zu untersuchendes Objekt beleuchtet. Das Laserlicht wird von einer Linse fokussiert auf die Probe gestrahlt. Es ist auch möglich, falls genug Zeit vorhanden ist, die ganze Probe abzutasten. Ein Teil der Strahlung wird reflektiert und durch einen dichroitischen Spiegel zu dem Detektor gesendet. Der Detektor hat die Aufgabe das von der Probe abgegebene Licht (Fluoreszenz) zu absorbieren und an den Computer weiterzusenden, um z.B. ein Video erstellen zu können. Um bestimmte Temperaturbereiche für die Probe zu erreichen, ist unterhalb der Probe eine 1,5 kW Halogenlampe installiert, die mittels Infrarotstrahlung die Probe aufheizt. Die gesamte Anlage ist in **Abbildung 3-4** illustriert. [43]–[45]

Das HTLSCM besteht aus einem violetten He-Ne Laser mit 405 nm Wellenlänge und einer infrarotbeheizten Hochtemperaturkammer. Die maximale Temperatur ist auf 1700°C limitiert. Übliche Aufheiz- und Kühlraten liegen bei rund 10 K/s, wobei durch Aufbringung einer Helium Atmosphäre auch schnellere Abkühlraten möglich sind. Normalerweise werden normierte Stahlplättchen für die Untersuchung in die Ofenkammer in einem Aluminiumoxid Tiegel eingelegt. Unterhalb des Tiegels befindet sich ein Typ-S Thermoelement, welches die Probertemperatur misst. Da dieses sehr empfindlich ist, muss nach jedem Versuch eine Temperaturreferenzierung durchgeführt werden. Die Ofenkammer wird während des gesamten Versuches mit Argon gespült, um Oxidation zu vermeiden. Den ganzen Versuch hindurch wird ein Video der Probe mit 301 Bilder pro Sekunde aufgezeichnet. [43]–[45]

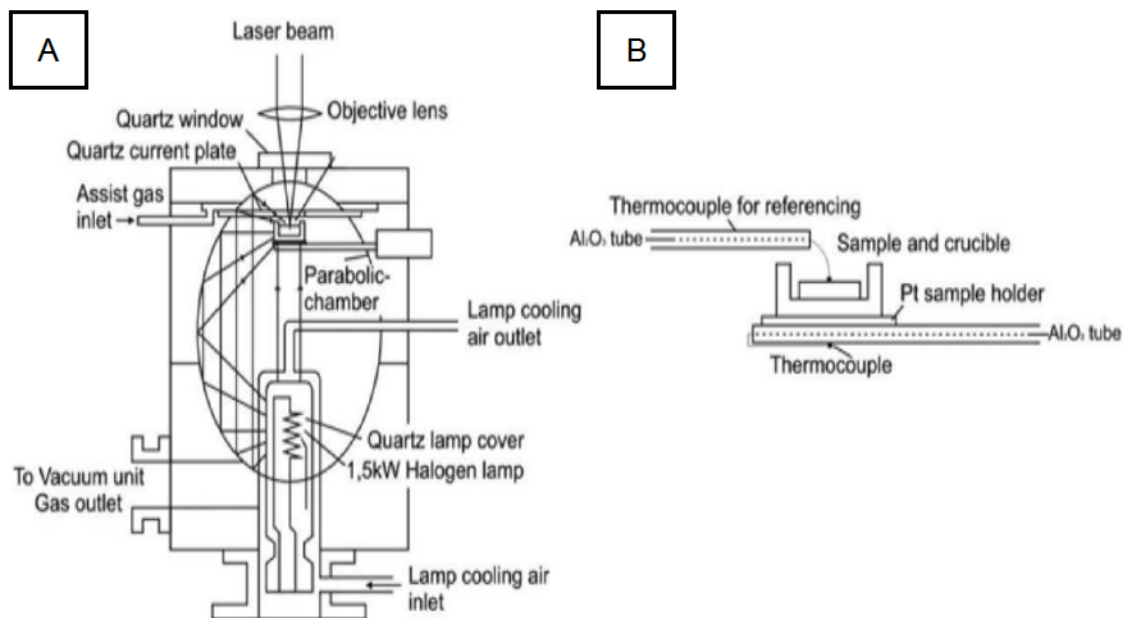


Abbildung 3-4: A) Schnitt des HTLSCM System mit eingelegter Probe; B) Vergrößerung des Probenriegels mit Thermoelement [43]

3.1.4 Rasterelektronenmikroskop FE-SEM 7200F Firma JEOL

Das Rasterelektronenmikroskop tastet in einem bestimmten Muster mittels Elektronenstrahlen die Oberfläche eines zu untersuchenden Objektes ab. Die Wechselwirkung von Elektronen mit der Oberfläche führt zur Erzeugung eines Bildes. Die Proben müssen dazu elektrisch leitfähig sein. Die Resultate bestehen aus Informationen über die chemische Zusammensetzung und der Topografie der Probe. Das JEOL 7200F verfügt über eine Feldemissions-Shottky-Kathode (1-30kV), welche den Vorteil einer sehr hohen

Strahlungsintensität besitzt. Durch die Leistungsfähigkeit dieses Gerätes ist es möglich, schnelle und hochauflösende Bilder bzw. Daten von Proben zu erhalten. [46],[47]

- Detektoren: UED, LED, BED, EDS (80mm²), EBSD
- Ultrahochauflösend
- Automatische Langzeitmessung möglich
- Konzentrationstopografie

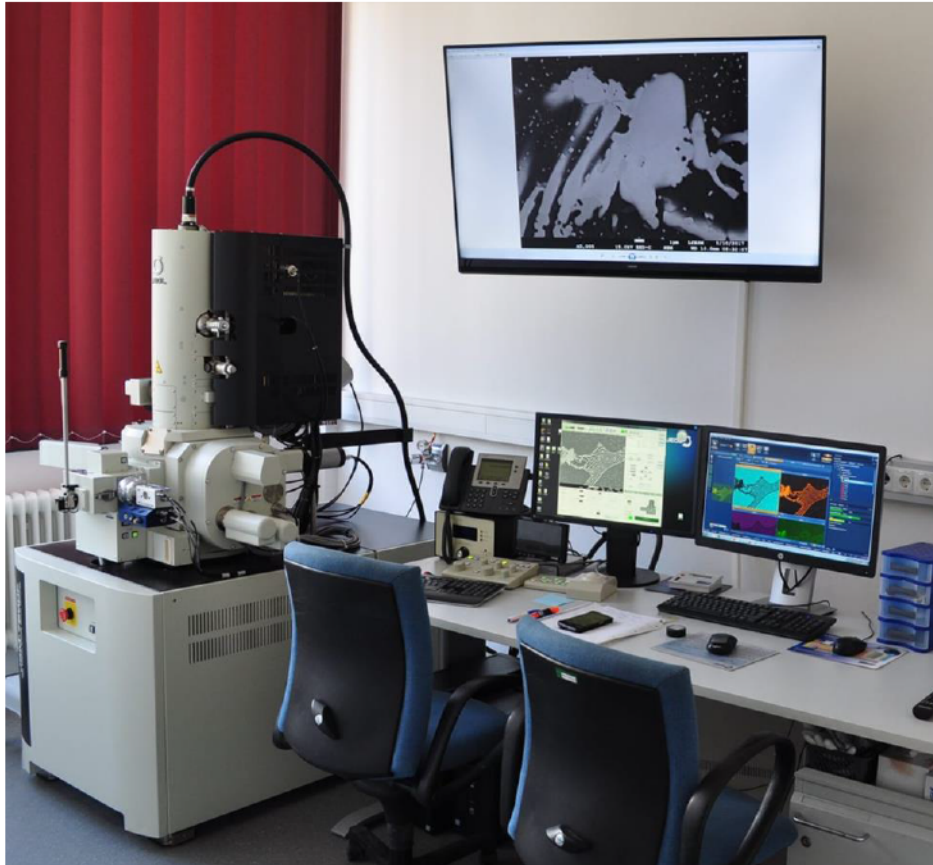


Abbildung 3-5: REM JEOL 7200F am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie [46]

3.1.5 Erhitzungsmikroskop EM 201 Firma Hesse mit Erhitzungsreaktor HR-18/1750/30

Das Erhitzungsmikroskop misst die Querschnittsfläche einer genormten Probe über Zeit, um Mechanismen wie Sintervorgänge, Erweichen und Aufschmelzen in diversen Materialien zu untersuchen. Das Probenmaterial muss entweder feinkörnig in Form von Pulver vorliegen, oder händisch gemahlen werden. Normierte Probenzylinder müssen aus diesem feinen Pulver mit Aceton gebunden erzeugt werden. Danach ist der Probenzylinder in die Ofenanlage einzuführen. Um Oxidation zu vermeiden, wird ein Edelgasströme in die Ofenanlage

eingeblassen. Die Aufheizraten sind individuell einstellbar, aber ab 1400°C nicht mehr so hoch möglich, wie von Raumtemperatur auf 1400°C. Die Kühlung basiert auf Wasserbasis.

Abbildung 3-6 illustriert die gesamte aufgebaute Versuchsanlage. [48]

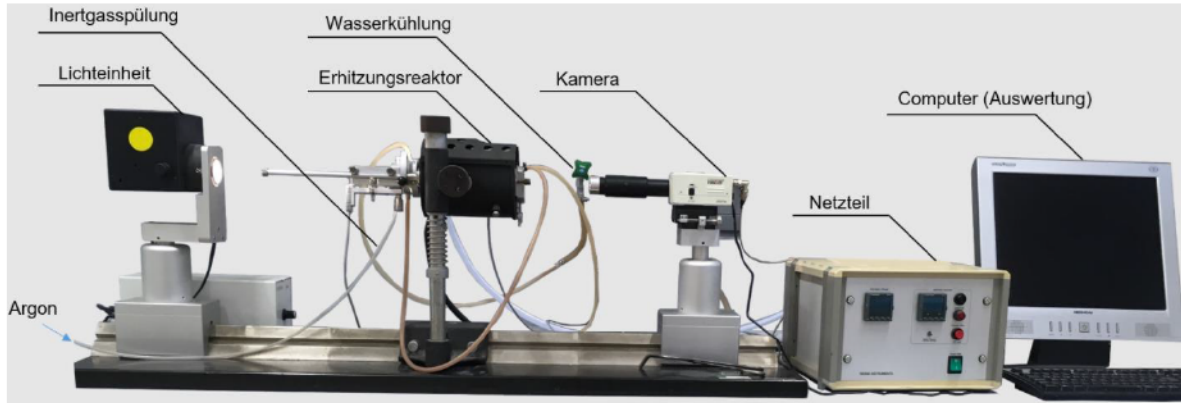


Abbildung 3-6: Erhitzungsmikroskop mit Erhitzungsreaktor [49]

3.2 Probenherstellung und Übersicht der untersuchten Proben

Die Herstellung des Probenmaterials erfolgt zum Großteil am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie. Für die Reduktion der DRI Pellets wurde eine Vertikalretorte, dargestellt in **Abbildung 3-7** verwendet. Die Anlage besteht aus einem elektrisch beheizten Ofen, in dem eine Retorte eingehängt wird. Während der Versuche wird die Massenveränderung aufgezeichnet, wodurch der jeweilige Prozess überwacht werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle Pelletproben bei 900°C mit Wasserstoff bis zum gewünschten Metallisierungsgrad reduziert. Um kohlenstoffhaltige DRI Pellets zu erzeugen, wurden die wasserstoffreduzierten Pelletproben anschließend mit Methan mit 5 l/min bei 800°C aufgekohlt. [50]

Die DRI Fines wurden am Wirbelschichtreaktor **Abbildung 3-8** des LfESM hergestellt. Der Reaktor kann mit veränderbaren Parametern wie Temperatur, Art des Gases, Druck betrieben werden. Die Probenmasse wird kontinuierlich gemessen und anhand der Gewichtsänderung die Reduzierbarkeit bestimmt. Die Sinterproben wurden ebenfalls am LfESM hergestellt. [51]

Das HBI wurde von Industriepartnern zur Verfügung gestellt.

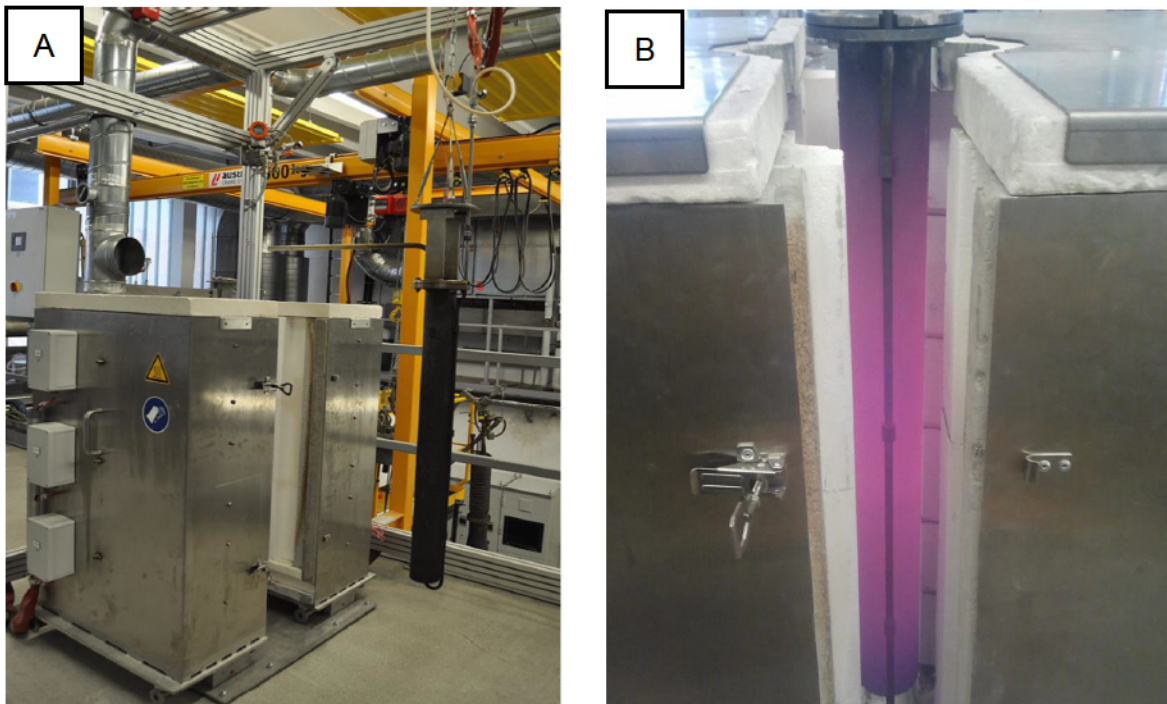


Abbildung 3-7: Vertikalretorte: A.) Anlage von außen; B.) vertikal beheizte Ofenraum Herstellung DRI Pellets [50]



Abbildung 3-8: Wurbelschichtreaktor für Herstellung DRI Fines [51]

Für eine verwertbare thermische Analyse des Probenmaterials ist die chemische Zusammensetzung von höchstem Interesse. **Tabelle 3-1** listet sämtliche verwendete Erzproben auf. In **Tabelle 3-2** sind die Ergebnisse einer chemischen Analyse der beiden aufgekohlten Proben ersichtlich. Der totale Eisengehalt gibt Aufschluss darüber, welche Erze für welche DRI Güten verwendet wurden.

Tabelle 3-1: Chemische Zusammensetzung der Erze für DRI Probenmaterialien

In wt.-%	BF Pellets	DR Pellets	Rio Tinto Fines	Carajas Fines	Sinter
Fe _{tot}	64,85	67,22	69,2	67,51	55,60
C	0,09	-	-	0,09	-
Fe ₂ O ₃	92,48	95,88	85,16	96,15	68,76
FeO	0,37	0,23	12,33	0,26	9,60
SiO ₂	4,55	1,74	0,73	1,64	6,33
Al ₂ O ₃	0,84	0,5	0,1	0,97	1,80
MnO	-	-	0,12	0,32	1,00
Mn _{tot}	0,10	0,07	-	0,25	-
CaO	0,48	0,94	0,32	0,09	7,89
P ₂ O ₅	-	-	0,03	0,07	-
MgO	0,45	0,06	0,28	0,11	2,40
S	-	-	0,012	0,006	-
TiO ₂	-	0,04	-	-	-
Na ₂ O	-	-	0,01	-	-
K ₂ O	-	-	0,04	-	-
P _{tot}	-	0,019	-	-	-
Zn	0,01	-	-	-	-

Tabelle 3-2: Chemische Zusammensetzung der beiden aufgekohlten DRI-Proben; * bestimmt mit LECO; **über Zimmermann-Reinhardt Methode ermittelt; *** über Fe-Bilanz gerechnet

In wt.-%	65-C1	65-C4
Fe _{tot}	84,43	83,06
Fe _{met}	78,09	79,78
C	1,94*	6,40*
S	0,005	0,006
Fe ²⁺	5,91**	3,25**
Fe ³⁺	0,43***	0,03***

Für die DTA DSC Untersuchungen mussten die DRI Pellets mit einem Hammer zerkleinert werden, da der Probeniegel ein kleines Füllvolumen von 85 µl aufweist.

Da diverse Güten mit demselben Eisenerz unterschiedliche Metallisierungsgrade (MD) erhielten, mussten die Proben unterteilt werden. Die Proben sind mit dem folgenden Prinzip benannt worden:

XX-XX-X

Die ersten zwei Ziffern stehen für den totalen Eisengehalt des Erzes.

Das zweite Ziffern paar steht für den Metallisierungsgrad. Die aufgekohlten Proben besitzen stattdessen einen Buchstaben C für „Carbon“ (aufgekohlt) und eine Zahl, die den Soll-Kohlenstoffgehalt in Massenprozent angibt. Geplant waren DRI mit 1% bzw. 4% Massenprozent Kohlenstoffgehalt. Chemische Analysen haben für diese in einer Untersuchung jedoch 1,94wt.-% bzw. 6,40wt.-% C ergeben. Weiterhin wurde eine 65-85 Probe mit einem Zirkongetter in die STA409 eingelegt, um den Sauerstoffpartialdruck auf niedrigste Werte zu setzen. Diese Probe wurde statt dem Metallisierungsgrad mit „Zr“ angegeben. Die Probenmaterialien DRI 69-85 (Rio Tinto) und 68-95 (Carajas) liegen anstelle von Pellets als feines Pulver vor. Die Probenmaterialien DRI 56-63 und 56-85 sind eigentlich Sinterstücke und werden im Rahmen der Versuche als Ersatz für niedrigqualitatives DRI verwendet.

Die Proben DRI 65-85, 65-94, 67-85 und 67-90 wurden im Vorhinein für diese Arbeit am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie hergestellt. Die Proben 65-C1 und 65-C4 basieren auf den 65-85 Proben und wurden nachträglich mit Methan aufgekohlt.

Die Proben 56-63 ,56-85, sowie die Fines 69-85 und 68-95 wurden im Rahmen anderer Projekte auf dem Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie hergestellt.

Das HBI stammt von Industriepartnern.

Der letzte Buchstabe steht für die fortlaufende Versuchsnummer aus einem einheitlichen Probenmaterial. Die **Tabelle 3-3** bis **Tabelle 3-6** zeigen alle durchgeführten Versuche an den jeweiligen Messapparaten an.

Zusätzlich muss bedacht werden, dass es bei den Versuchen zu Abweichungen von erwartenden Resultaten kommen kann. Verursacht durch Konzentrationsschwankungen, weil von den DRI Pellets, HBI oder Sinterstücken nur wenige Milligramm Probenmaterial mechanisch heruntergebrochen und als Probenmaterial verwendet werden. Dies wirkt sich auf die Repräsentationsfähigkeit aus.

Tabelle 3-3: Probenübersicht für DTA DSC Versuchsdurchführung

Probenname	Metallisierungsgrad in %	Kohlenstoff- gehalt in wt.-%	Masse in mg	Maximale Temperatur in °C
65-85-A	85	-	28,96	1400
65-85-B	85	-	97,05	1420
65-85-C	85	-	106,67	1420
65-85-D	85	-	102,80	1400
65-85-E	85	-	111,37	1350
65-85-F	85	-	112,03	1450
65-85-Zr	80	-	93,47	1510
65-94-A	94	-	119,40	1400
65-94-B	94	-	133,96	1550
67-85-A	85	-	106,73	1400
67-85-B	85	-	120,12	1550
67-90-A	90	-	73,22	1510
67-90-B	90	-	69,70	1510
69-85-A (Rio Tinto)	85	-	92,49	1300
69-85-B (Rio Tinto)	85	-	108,89	1300
69-85-C (Rio Tinto)	85	-	136,00	1450
69-85-D (Rio Tinto)	85	-	106,93	1300
69-85-E (Rio Tinto)	85	-	159,30	1500
68-95-A (Carajas)	95	-	131,90	1300

68-95-B (Carajas)	95	-	167,06	1550
56-63-A (Sinter)	63	-	85,58	1550
56-63-B (Sinter)	63	-	82,05	1550
56-85-A (Sinter)	85	-	75,10	1550
56-85-B (Sinter)	85	-	92,09	1550
65-C1-A	92	1,94	85,23	1400
65-C1-B	92	1,94	89,25	1400
65-C1-C	92	1,94	121,14	1400
65-C4-A	96	6,40	120,87	1160
65-C4-B	96	6,40	119,46	1220
65-C4-C	96	6,40	114,56	1220
HBI A	k.A.	k.A.	124,76	1550
HBI B	k.A.	k.A.	152,85	1550

Tabelle 3-4: Probenübersicht REM

Probenname	Metallisierungsgrad in %	Kohlenstoffgehalt in wt.-%
65-C4	96	6,40
65-94	94	-
65-85	85	-
67-85	85	-
HBI	k.A.	k.A.
56-63 (Sinter)	63	-

Tabelle 3-5: Probenübersicht HTLSCM

Probenname	Metallisierungsgrad in %	Kohlenstoffgehalt in wt.-%
65-85	85	-
65-94	94	-
65-C1	92	1,94
56-63 (Sinter)	63	-

Tabelle 3-6: Probenübersicht Erhitzungsmikroskop

Probenname	Metallisierungsgrad in %	Kohlenstoffgehalt in wt.-%	Maximale Temperatur in °C
65-C1-A	92	1,94	1549
65-C1-B	92	1,94	1551
65-C1-C	92	1,94	1550
69-85-A (Rio Tinto)	85	-	1546
69-85-A (Rio Tinto)	85	-	1543
65-85-A	85	-	1540
65-85-B	85	-	1528

Um das Aufschmelzverhalten besser nachvollziehen zu können, ist in **Abbildung 3-9** das Eisen–Kohlenstoffdiagramm eingefügt, da es unter dem gesamten Probenmaterial mindestens vier verschiedene Varianten an Kohlenstoffgehalt gibt. (Proben: 65-C1, 65-C4, HBI und kohlenstofffreie Proben)

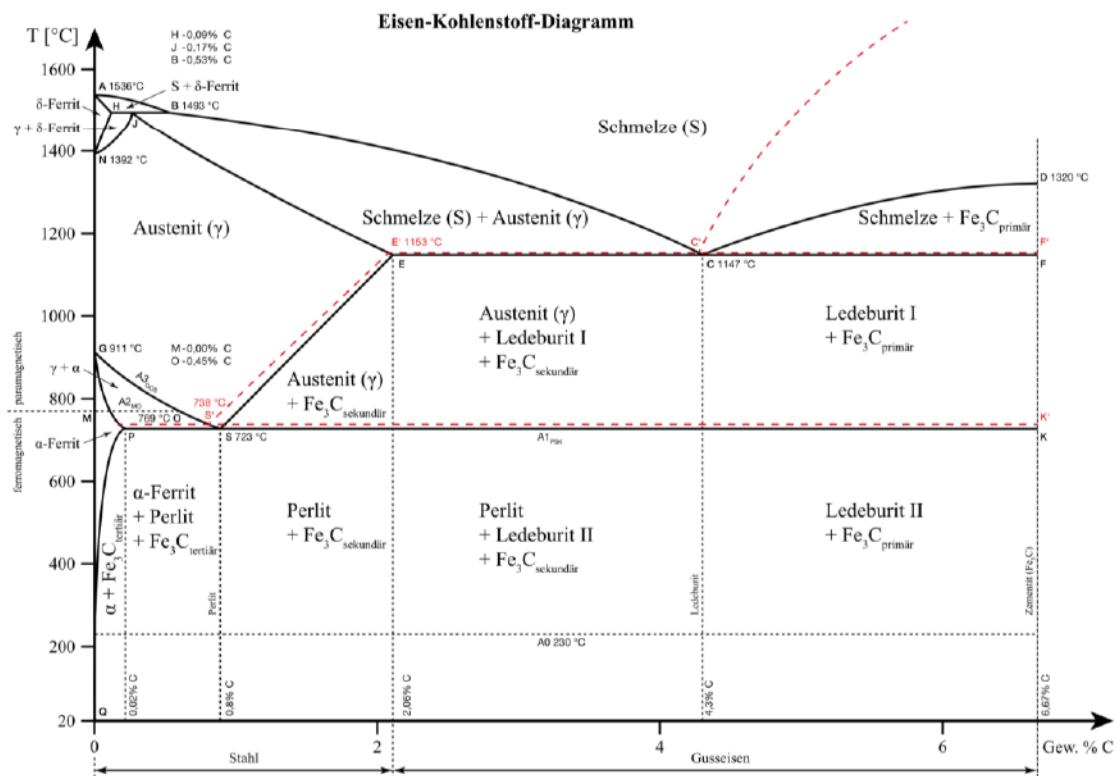


Abbildung 3-9: Eisen Kohlenstoffdiagramm [52]

3.3 Simulation des Aufheizverhaltens

Um zu der Thematik des Aufschmelzverhaltens von DRI erste Informationen über die auftretenden Mechanismen zu erhalten, ist es von Vorteil mit Simulationsprogrammen Berechnungen durchzuführen. In diesem Fall wurde FactSage 8.0 gewählt. Die maximale Temperatur wurde für alle Berechnungen auf 1550 °C festgelegt. Die Software beschreibt stets das thermodynamische Gleichgewicht, ΔG wird numerisch minimiert. Folglich werden kinetische Effekte vernachlässigt, wodurch vor allem bei niedrigen Temperaturen Abweichungen zur Realität entstehen.

Über den Metallisierungsgrad und den chemischen Zusammensetzungen der Erze, war es möglich die chemische Zusammensetzung der DRI Proben zu ermitteln. Diese sind in **Tabelle 3-7** bis **Tabelle 3-9** angegeben.

Tabelle 3-7: Chemische Zusammensetzung der DRI Proben, basierend auf den analysierten Erzen

In wt.-%	DRI 65-85	DRI 65-94	DRI 67-85	DRI 67-90
Fe _{met}	74,23	83,97	77,80	83,36
C	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	-	-	-	-
FeO	16,84	6,89	17,61	11,99
SiO ₂	6,13	6,27	2,37	2,40
Al ₂ O ₃	1,13	1,16	0,68	0,69
MnO	0,17	0,18	0,12	0,12
CaO	0,65	0,66	1,28	1,30
P ₂ O ₅	0,03	0,03	0,06	0,06
MgO	0,61	0,62	0,08	0,08
S	-	-	-	0,006
TiO ₂	-	0,04	-	-
Na ₂ O	0,09	0,10	-	-
K ₂ O	0,11	0,11	-	-
P _{tot}	-	-	-	-
Zn	0,01	0,01	-	-

Tabelle 3-8: Chemische Zusammensetzung der DRI Proben, basierend auf den analysierten Erzen

In wt.-%	DRI 69-85 (Rio Tinto)	DRI 68-95 (Carajas)	DRI 65-C1	DRI 65-C4
Fe _{met}	79,12	89,34	77,80	82,11
C	-	0,13	2,04	6,59
Fe ₂ O ₃	-	-	0,65	0,04
FeO	17,99	6,06	8,01	4,30
SiO ₂	0,98	2,28	4,80	4,68
Al ₂ O ₃	0,13	1,35	0,89	0,86
MnO	0,16	0,45	0,14	0,13
CaO	0,43	0,13	0,51	0,49
P ₂ O ₅	0,04	0,10	0,02	0,02
MgO	0,38	0,15	0,47	0,46
S	0,006	0,008	0,006	0,005
TiO ₂	0,05	-	-	-
Na ₂ O	0,13	-	-	-
K ₂ O	0,54	-	-	-
P _{tot}	-	-	-	-
Zn	-	-	-	0,01

Tabelle 3-9: Chemische Zusammensetzung der DRI Proben, basierend auf den analysierten Erzen

In wt.-%	DRI 56-63 (Sinter)	DRI 56-85 (Sinter)
Fe _{met}	43,00	61,17
C	-	-
Fe ₂ O ₃	-	-
FeO	33,01	13,73
SiO ₂	7,82	8,18
Al ₂ O ₃	2,22	2,33
MnO	1,24	1,29
CaO	9,75	10,20
P ₂ O ₅	-	-
MgO	2,96	3,10
S	-	-
TiO ₂	-	-
Na ₂ O	-	-
K ₂ O	-	-
P _{tot}	-	-
Zn	-	-

3.3.1 Simulation Aufheizverhalten DRI 65-85

In **Abbildung 3-10** ist die Umwandlungen der Reineisenphasen zu sehen (911; 1392 und 1536 °C), da kein Kohlenstoff vorliegt. Zusätzlich ist die Magnetit–Wüstit Umwandlung bei 590°C zu sehen. Wüstit, welches den Schmelzpunkt auf 1371°C hat, bildet mit den diversen Gangart Phasen ab 1100°C Schlackenphasen, die bereits ab 1200°C vollkommen abgeschlossen sind und bei weiterem Aufheizen bis 1550°C konsistent bleiben. **Abbildung 3-11** gibt die chemische Zusammensetzung der DRI Pellet Schlacke bei 1300°C an.

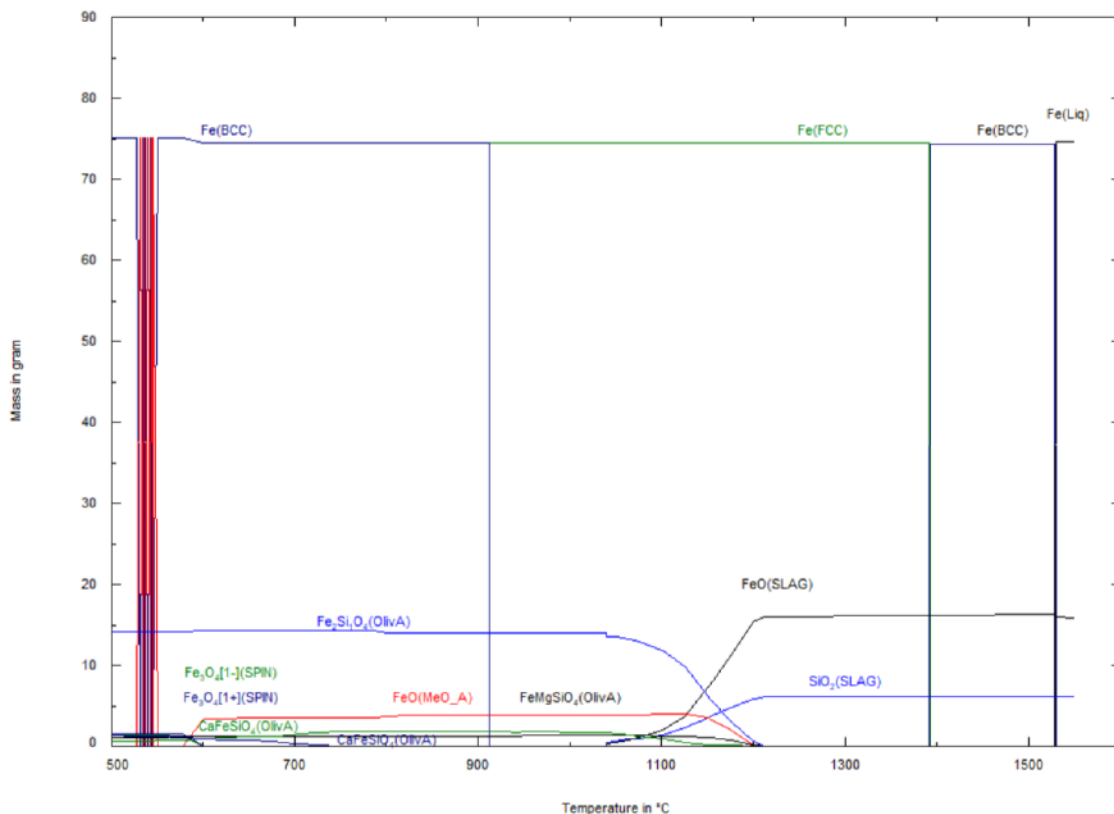


Abbildung 3-10: Massen-Temperatur Diagramm DRI 65-85

```
+ 25.579      gram Slag-liq#1
(25.579 gram, 0.37268 mol)
+ 0          gram Slag-liq#2
(1300 C, 1 atm,      a=1.0000)
( 9.8076E-03 wt.% Na2O
+ 2.3480E-02 wt.% K2O
+ 3.5797      wt.% Al2O3
+ 23.965      wt.% SiO2
+ 0.64012     wt.% NaAlO2
+ 0.84635     wt.% KAlO2
+ 2.5412      wt.% CaO
+ 62.929      wt.% FeO
+ 2.1624      wt.% Fe2O3
+ 2.3848      wt.% MgO
+ 4.1055E-02 wt.% ZnO
+ 0.66335     wt.% MnO
+ 6.1422E-04 wt.% Mn2O3
+ 4.2129E-02 wt.% NaFeO2
+ 8.2296E-02 wt.% P2O5
+ 1.5580E-04 wt.% KFeO2
+ 1.7669E-04 wt.% K2MgSiO4)
```

Abbildung 3-11: Chemische Zusammensetzung Schlacke auf 1300°C

3.3.2 Simulation Aufheizverhalten DRI 65-94

In **Abbildung 3-12** und **Abbildung 3-13** sind die Umwandlungen der Reineisenphasen zu sehen, da auch hier kein Kohlenstoff vorliegt. Wüstit, bildet eine Schlackenphase ab 1100°C, welche auf 1250°C bereits abgeschlossen ist und bis 1550°C keine Veränderung mehr erfährt. Auch bildet sich eine Schlackenphase, die aus diversen Olivin Phasen entsteht. Fayalit, welches auch der Olivingruppe zugeordnet wird, hat den Schmelzpunkt auf 1217°C. Durch eine gewisse Löslichkeit mit anderen Oxiden wie z.B. CaO senkt dies den Schmelzpunkt in Abhängigkeit der Konzentration ab. Das würde die Bildung der Schlacke auf niedrigen Temperaturen wie hier bei knapp 1100°C erklären. Außerdem ist erkennbar, dass die Schlackenbildung im Vergleich zu der DRI 65-85 Probe erst bei minimal höheren Temperaturen startet.

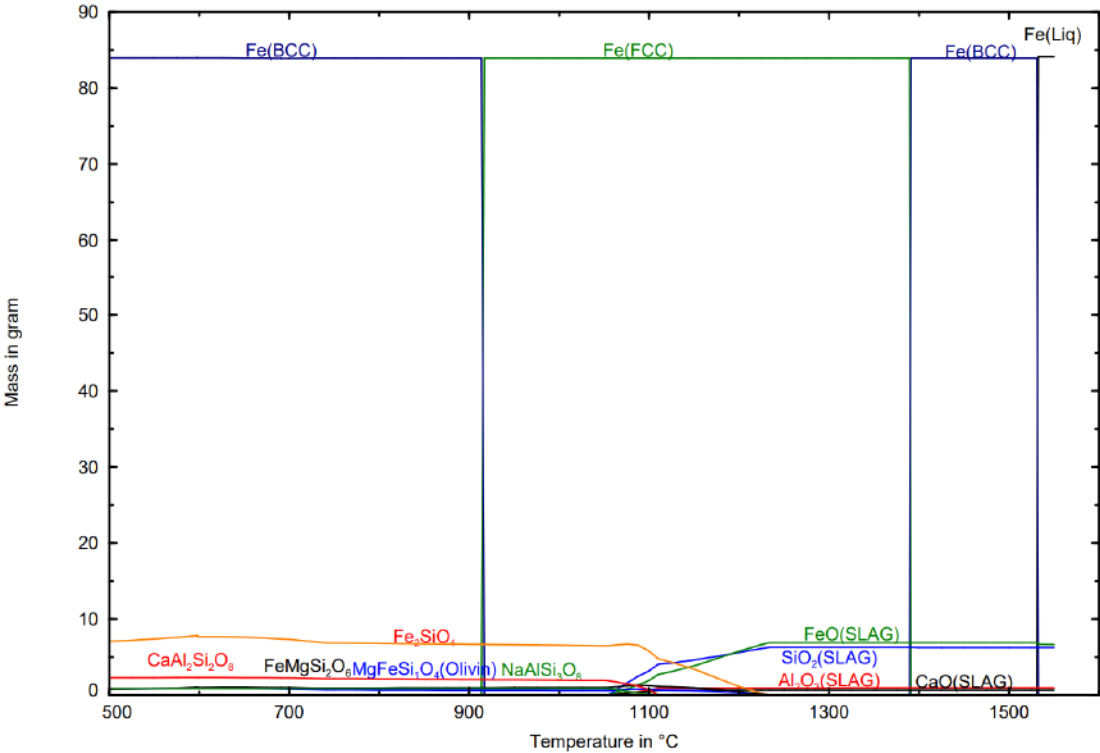


Abbildung 3-12: Massen-Temperatur Diagramm DRI 65-94

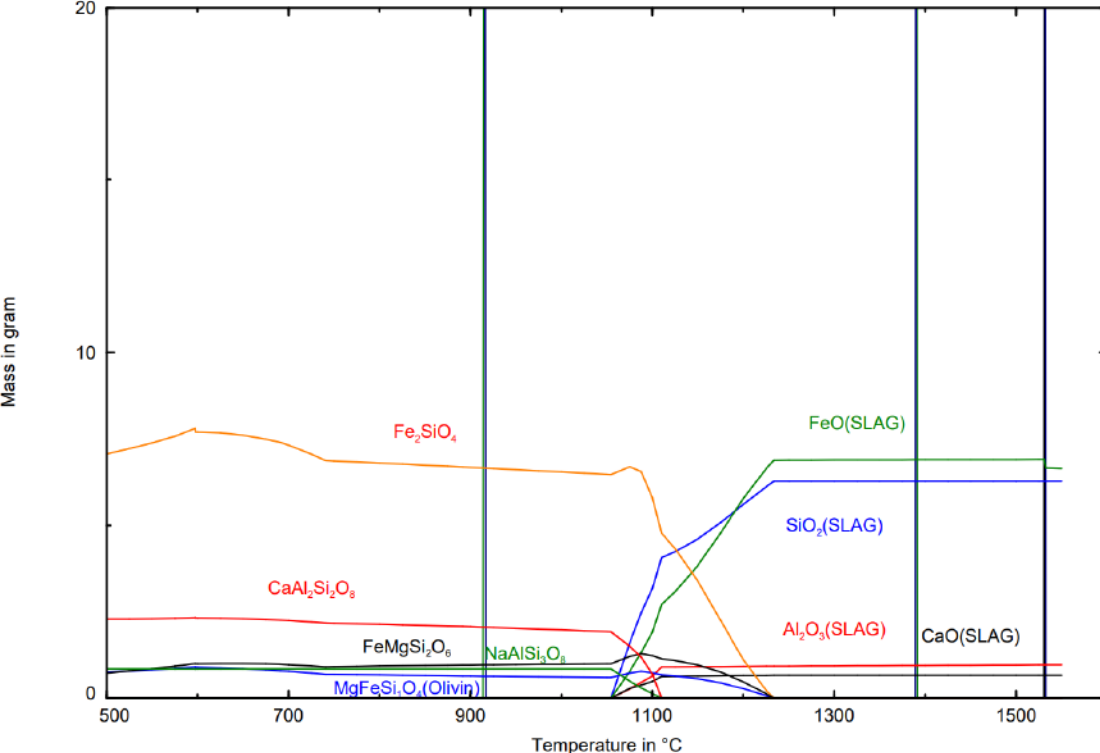


Abbildung 3-13: Fokus Gangart Massen-Temperatur Diagramm DRI 65-94

3.3.3 Simulation Aufheizverhalten DRI 67-85

In den graphischen Darstellungen **Abbildung 3-14** und **Abbildung 3-15** sind ebenfalls die Umwandlungen der Reineisenphasen zu sehen, da hier im Vergleich zu den DRI 65er Proben lediglich die Gangart prozentual geringer ausfällt. Daher ist auch die Magnetit–Wüstit Umwandlung bei 570°C zu sehen. Wüstit, welches den Schmelzpunkt auf 1371°C hat, bildet eine Schlackenphase ab rund 1100°C, jedoch dauert die vollständige Ausbildung der Schlackenphase länger als in den DRI 65er Proben. Der Start der Schlackenumwandlung ist bei höheren Temperaturen vorzufinden als bei den DRI 65er Proben. Die Schlacke bleibt erst ab 1300°C konstant. Aufgrund des hohen totalen Eisengehaltes des Erzes und der geringen Gangart, sind die Siliziumdioxid Anteile der Schlacke sehr gering.

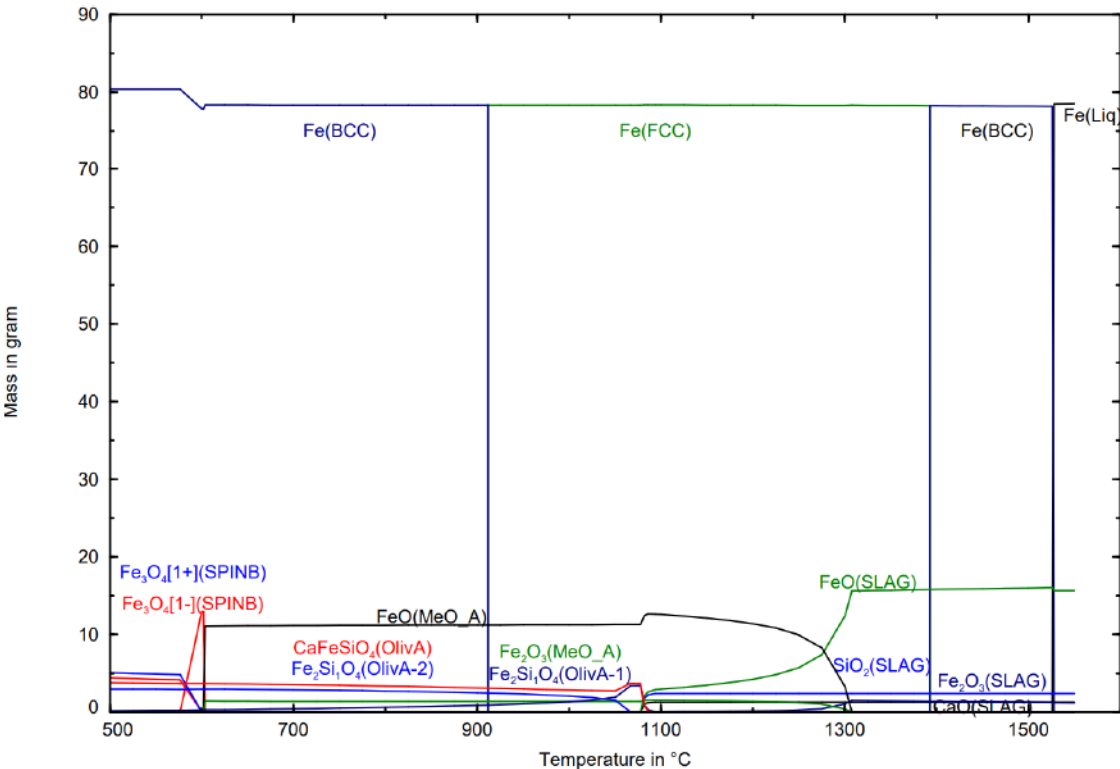


Abbildung 3-14: Massen-Temperatur Diagramm DRI 67-85

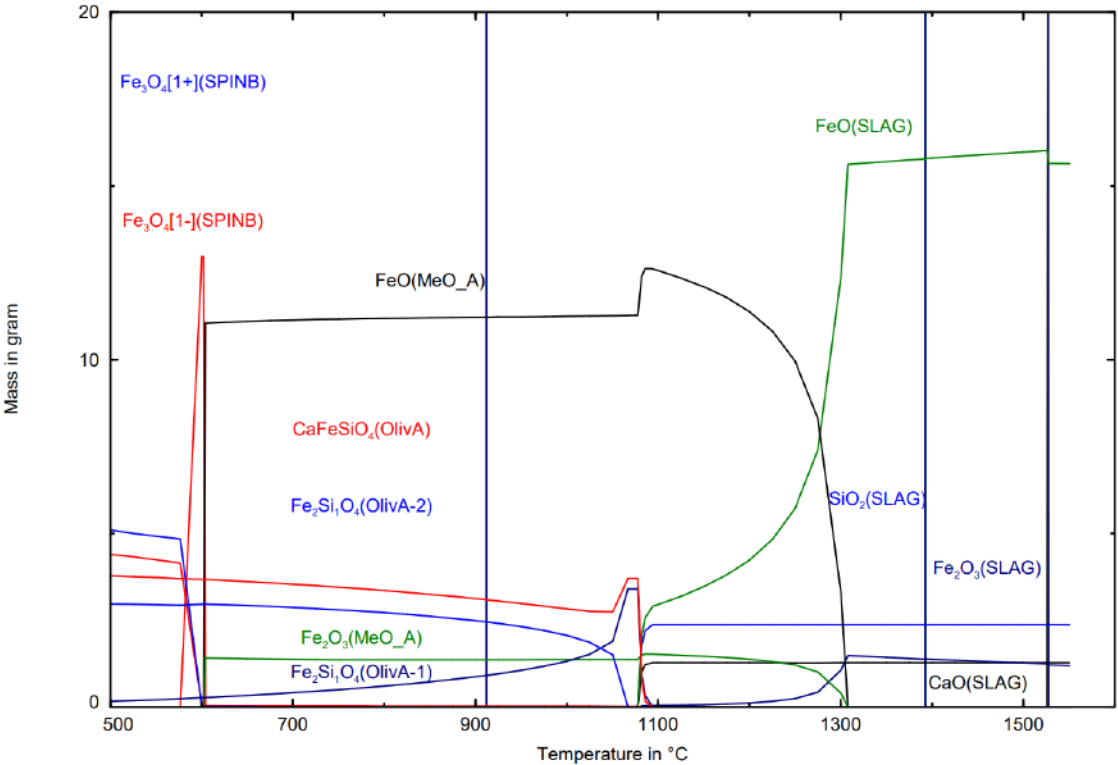


Abbildung 3-15: Fokus Gangart Massen-Temperatur Diagramm DRI 67-85

3.3.4 Simulation Aufheizverhalten DRI 67-90

In der graphischen Darstellung **Abbildung 3-16** sind ähnliche Mechanismen wie bei der DRI 67-85 Simulation zu sehen, da die chemische Zusammensetzung relativ ähnlich ist. Lediglich der Wüstit Anteil fällt geringer aus.

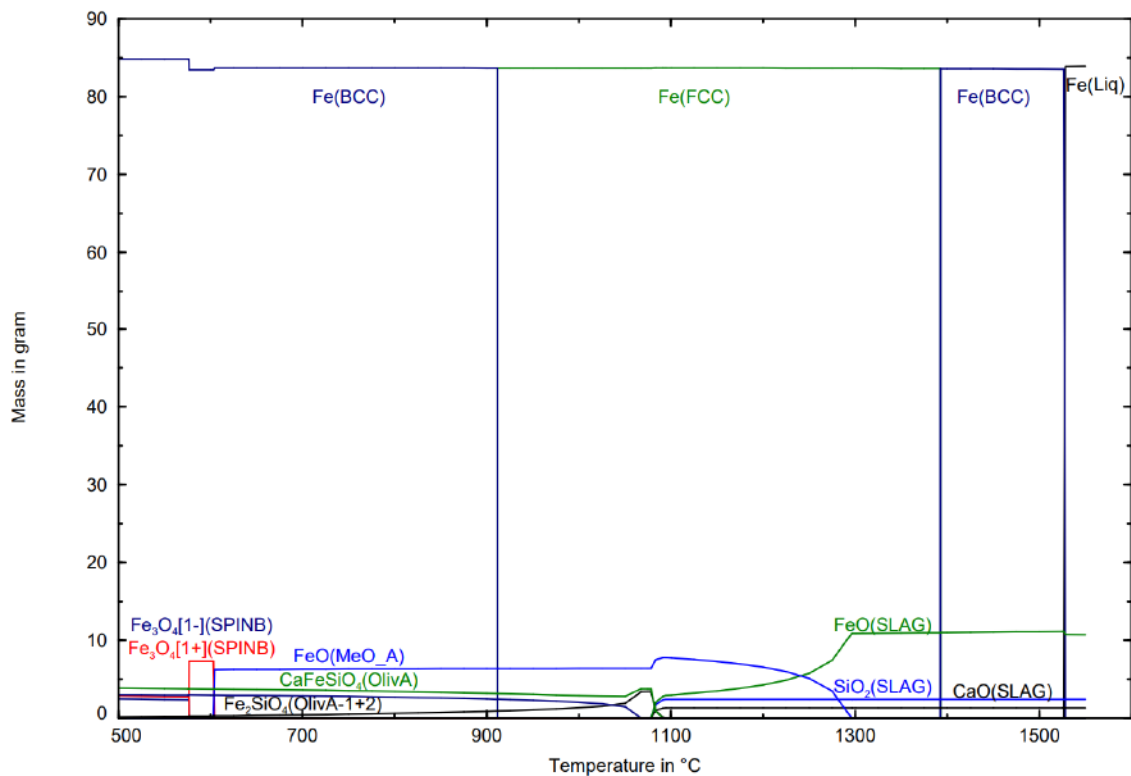


Abbildung 3-16: Massen-Temperatur Diagramm DRI 67-90

3.3.5 Simulation Aufheizverhalten DRI 68-95 Carajas Fines

Das Fine DRI Carajas enthält keinen Kohlenstoff und durchläuft daher bei dem Aufheizen auf 1550 °C alle charakteristischen Phasenänderungen des Eisens. Gangart ist nur in geringem Ausmaß enthalten und wird erst über 1100 °C, anders als in den DRI Proben zuvor, in eine Schlacke bzw. mehrere Schlackenphasen transformiert.

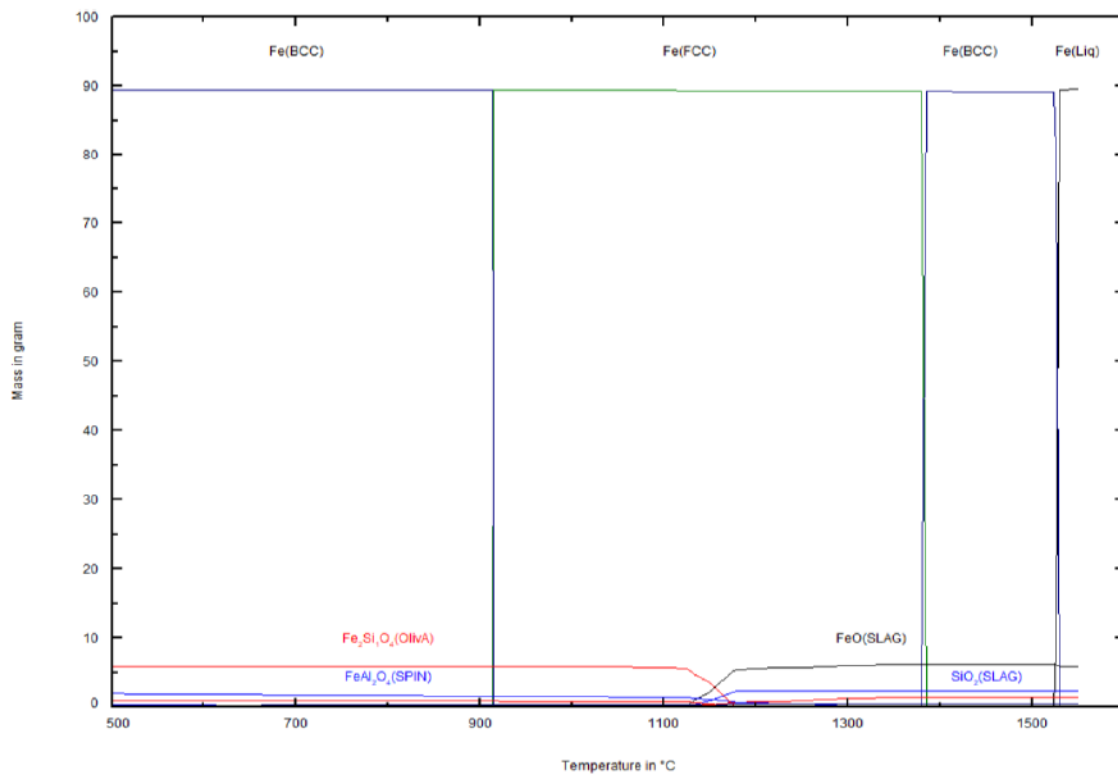


Abbildung 3-17: Massen-Temperatur Diagramm DRI Fine Carajas95

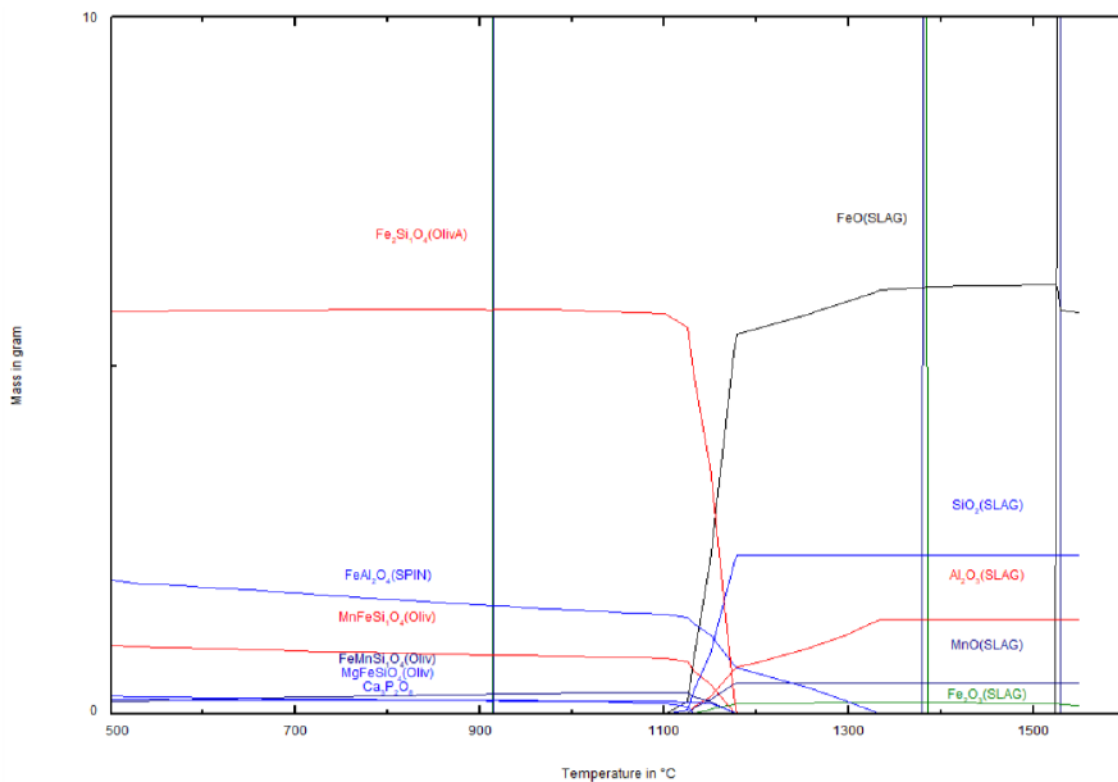


Abbildung 3-18: Fokus Gangart Massen-Temperatur Diagramm DRI Fine Carajas95

3.3.6 Simulation Aufheizverhalten DRI 65-C1

In der graphischen Darstellung **Abbildung 3-16** sind unter anderem die Umwandlungen der Eisenphasen zu sehen. Durch den Kohlenstoffgehalt von 1,94%, liegt eine Struktur aus Perlit und sekundärem Zementit vor. Durch Erhitzen transformiert zuerst der Perlit in Austenit bei 723°C. Durch weiteres Aufheizen wird der sekundäre Zementit in Austenit vollständig gelöst und anschließend kommt das Pellet wieder in ein Zweiphasengebiet aus Austenit und Schmelze, welches bei ungefähr 1400°C startet. Der Kohlenstoffgehalt der Pellets verändert sich kontinuierlich, da ab 750°C eine merkliche CO Gasbildung startet. Dies ist in **Abbildung 3-19** und **Abbildung 3-20** ersichtlich. Auch bilden sich Siliziumdioxid und Kalziumoxid haltige Schlackenphasen, die aus diversen Olivin Phasen entstehen. Durch die Mischbarkeit von verschiedenen Phasen ineinander sinken die Schmelzpunkte ab. Das erklärt die teilweise sehr niedrigen Schmelzpunkte für die Gangart Phasen. Die Olivinphase wird ab etwa 740°C aufgelöst und reines Siliziumdioxid bildet sich, welches ab 1100°C in eine Schlacke übergeht. Andere Phasen, wie die Kalzium-Aluminium-Silikat, löst sich bei höheren Temperaturen ebenfalls in der Siliziumdioxid Schlackenphase.

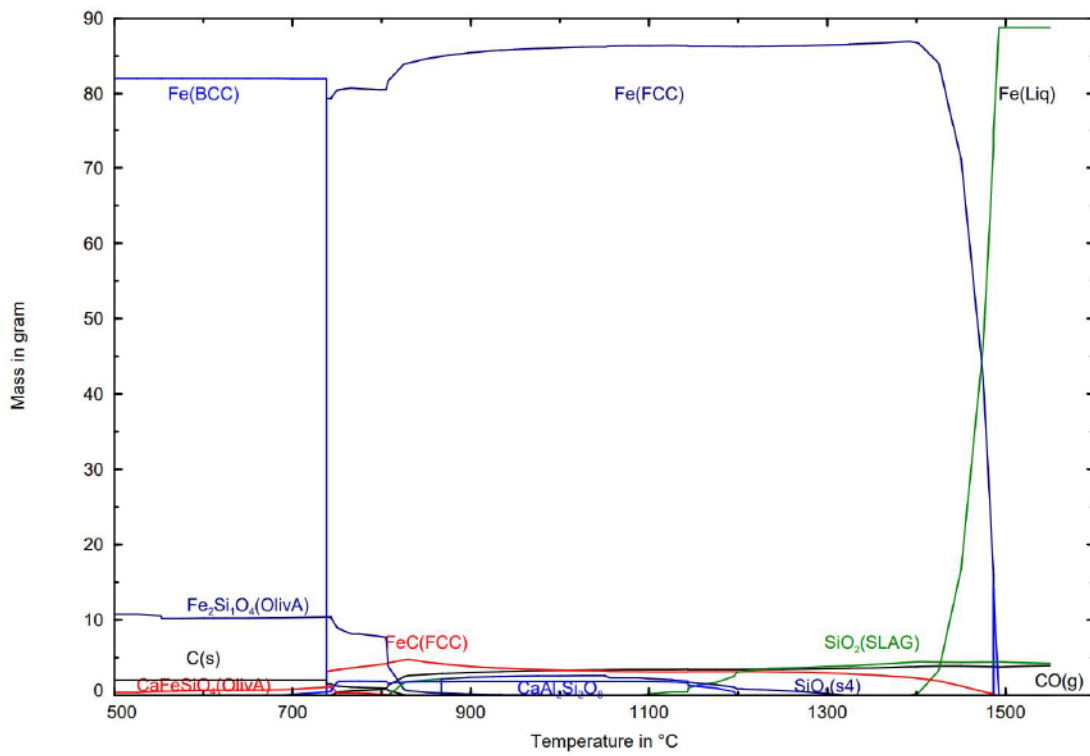


Abbildung 3-19: Massen-Temperatur Diagramm DRI 65-C1

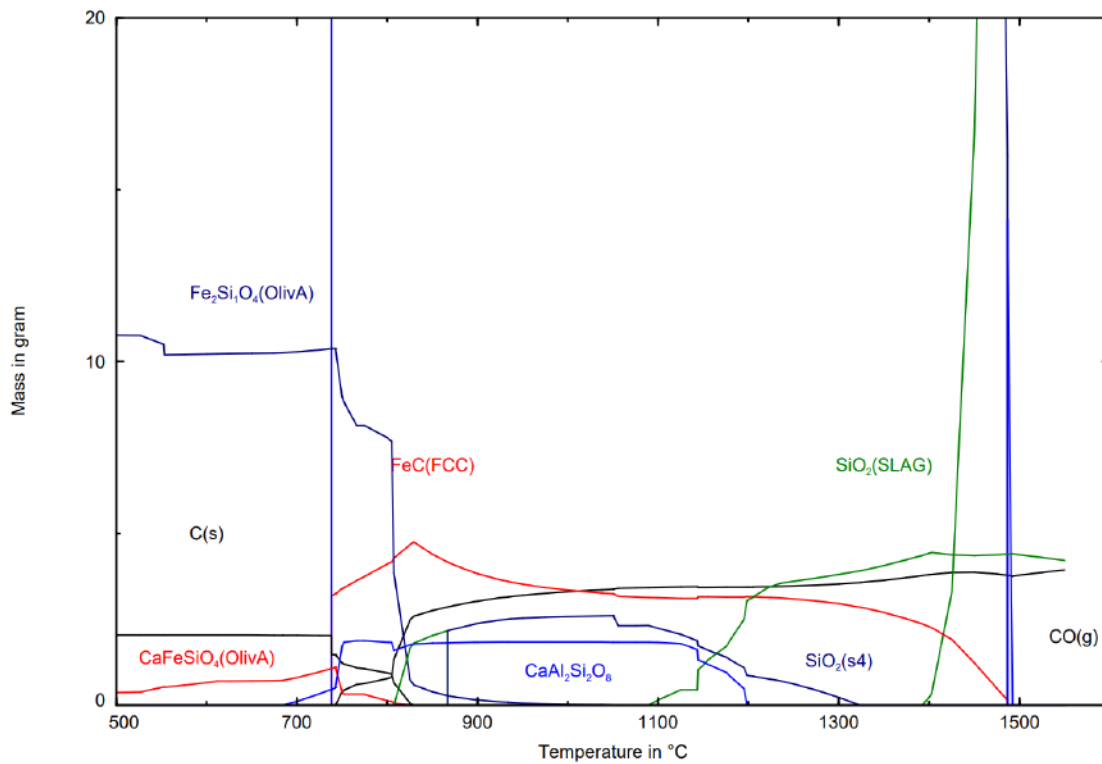


Abbildung 3-20: Fokus Gangart Massen-Temperatur Diagramm DRI 65-C1

3.3.7 Simulation Aufheizverhalten DRI 65-C4

In der graphischen Darstellung **Abbildung 3-21** und **Abbildung 3-22** sind die Umwandlungen der Eisenphasen, inklusive dem Aufschmelzen, zu sehen. Durch den Kohlenstoffgehalt von 6,4%, liegt eine Struktur aus Ledeburit und primärem Zementit vor. Durch Erhitzen transformiert zuerst der Ledeburit 2 in Ledeburit 1 bei 723°C. Durch weiteres Aufheizen kommt das Pellet wieder in ein Zweiphasengebiet aus Zementit und Schmelze, welches bei 1147°C startet. Der Kohlenstoffgehalt des Pellet sinkt kontinuierlich, da ab 800°C eine merkliche CO Gasbildung startet. Dadurch kommt es zu einer Reduktion von FeO. Das erklärt auch die Zunahme von metallischem Eisen. Vergleich Fe 500°C mit Fe 1500°C. Auch bilden sich Siliziumdioxid und Kalziumoxid Schlackenphasen, die aus diversen Olivin Phasen entstehen. Der Endkohlenstoffgehalt liegt im Bereich des Eutektikums, was aufgrund des Schmelzpunktes ersichtlich ist.

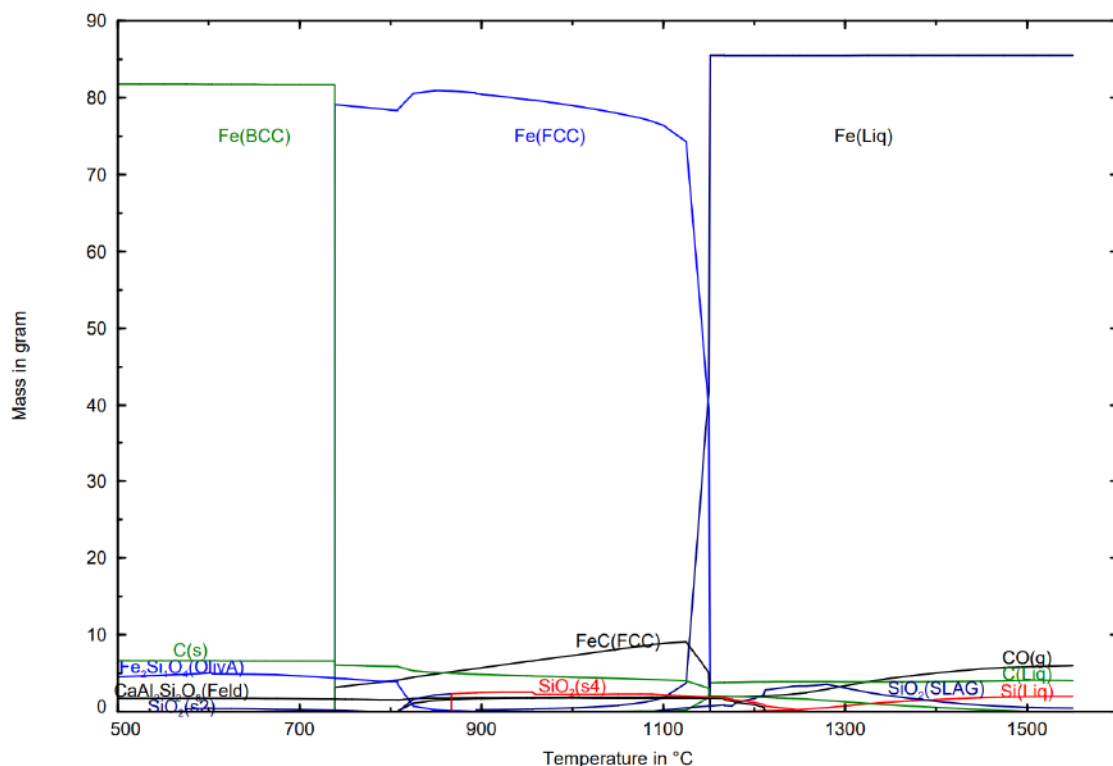


Abbildung 3-21: Massen-Temperatur Diagramm DRI 65-C4

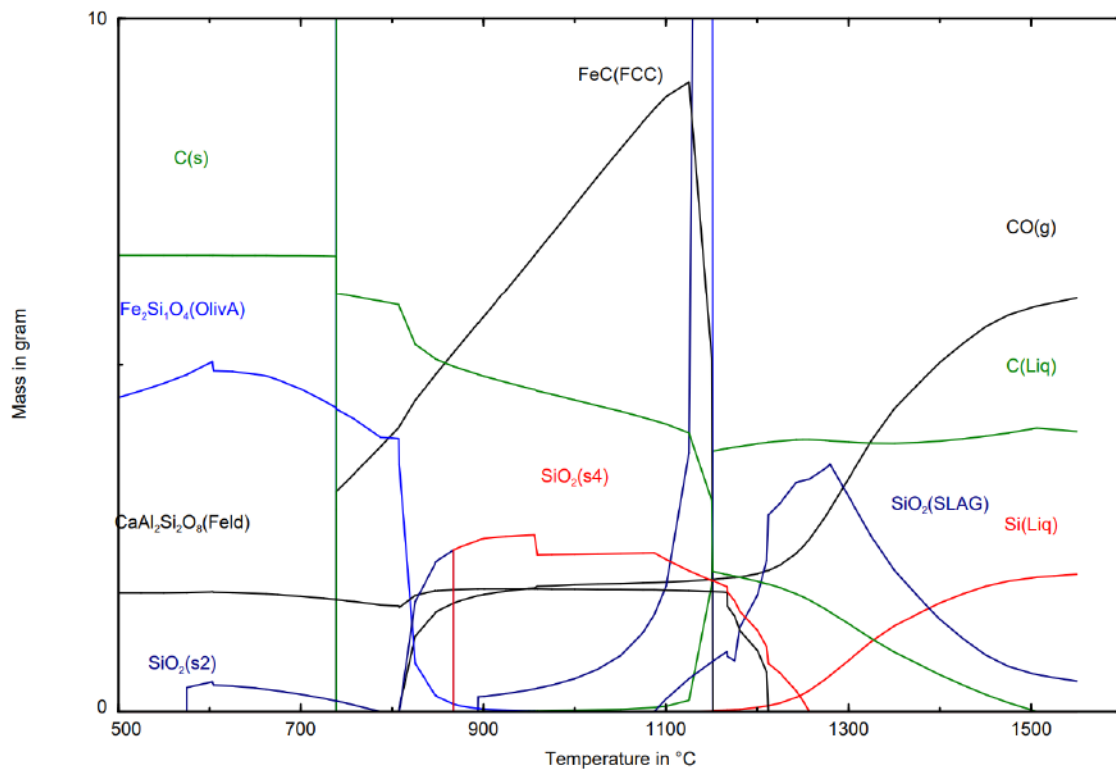


Abbildung 3-22: Fokus Gangart Massen-Temperatur Diagramm DRI 65-C4

3.3.8 Simulation Aufheizverhalten DRI 56-63

Das 56-63 Material erfährt, während dem Aufheizen viele analoge Vorgänge zu den DRI 65 Materialien, da die chemische Zusammensetzung relativ ähnlich dazu ist. Lediglich die Gangart hat einen höheren prozentualen Massenanteil, siehe **Abbildung 3-23**.

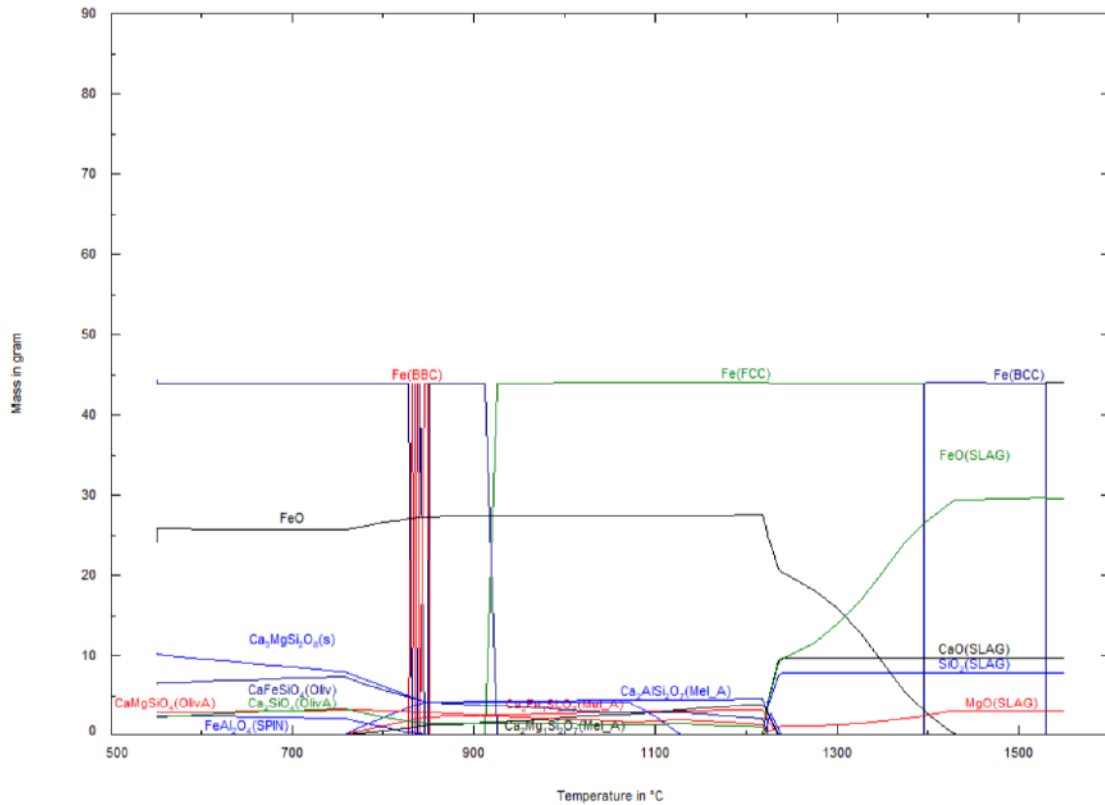


Abbildung 3-23: Massen-Temperatur Diagramm 56-63

3.4 Messergebnisse der DTA und DSC Analysen

Versuchsparameter: Die DTA DSC Apparatur STA409 wurde vor dem Versuchsprogramm mit einheitlichen Parametern eingerichtet. Die Schutzatmosphäre wurde mit einem Argon Volumenstrom von 70 ml/min festgelegt. Die Aufheizrate wurde für alle Versuche einheitlich auf 20 K/min eingestellt. Die Anfangstemperatur der Messungen auf 30°C definiert. Alle Proben wurden immer in die für die DTA Analyse vorgesehene Aluminiumoxidtiegel eingelegt. Die Anlage ist vor dem Versuchsprogramm und nach 69% Gesamtfortschritt des Versuchsprogramms mit Gold kalibriert worden. Im Zuge dieser Kalibrierungen wurde eine Ungenauigkeit der Anlage STA409 von -5,3°C beim ersten Mal und -4,8°C beim zweiten Mal festgestellt.

Mittels Vakuumpumpe wurde die Ofenatmosphäre vor jedem Versuch dreimal evakuiert und anschließend mit Argon gespült.

Das gesamte Versuchsmaterial wurde in Beuteln aus Kunststoff aufbewahrt, die mittels Lamination luftdicht verschlossen wurden, um die Problematik mit der Reoxidation aus Kapitel 2.4.3 zu vermindern. Besonders die DRI Fine Proben Rio Tinto und Carajas waren aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche besonders gefährdet.

Die Auswertung der Daten erfolgte mittels der Software Netzsch Proteus.

Zuletzt muss noch erwähnt werden, dass gegen Ende der gesamten Versuchsreihe bei dem ersten DRI 56-63 Versuch der Tiegel durchschmolz und das DTA Tiegelplättchen daher ausgetauscht wurde. Dadurch wurde die Anlage neu kalibriert und Leerkurven neu angefertigt. Die Proben, die nach dem Zwischenfall noch gemessen wurden, sind die DRI 56-63 A+B, DRI 56-85 A+B und DRI 65-85 mit Zirkongetter.

3.4.1 Aufheizen von DRI Proben 65-85-A bis -F

Die Probenmassen und die maximalen gewählten Temperaturen sind **Tabelle 3-3** zu entnehmen. Die DTA DSC Funktionen Proben 65-85-A bis E sind dem **Anhang A.1.1** beigelegt.

Probe F in **Abbildung 3-24** zeigt den ersten signifikanten Signalsprung bei $942,2^{\circ}\text{C}$, was auf die Ferrit-Austenit Transformation hindeutet. Diese Umwandlung ist in allen 6 Proben zu sehen. Danach gab es einen erneuten Sprung bei $1124,3^{\circ}\text{C}$, was auf das (Teil-) Abschmelzen der Gangart schließen lässt. Die Simulation in **Abbildung 3-10** zeigt, dass zwischen ca. 1100°C und 1300°C eine Schlackenphase gebildet wird. Dies würde plausibel mit der DTA Funktion in **Abbildung 3-24** übereinstimmen. Da die Endtemperatur der Probe F unter dem Schmelzpunkt von Reineisen gewählt wurde, konnte das vollständige Aufschmelzen der Probe nicht beobachtet werden.

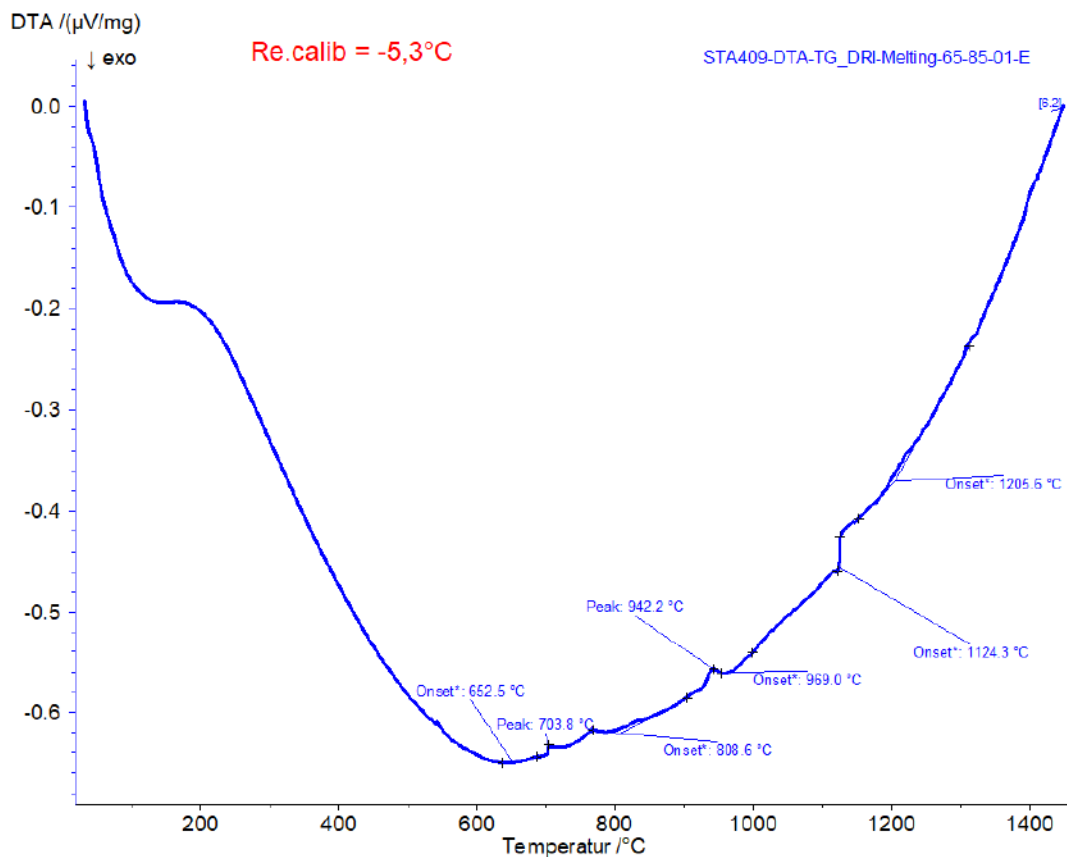


Abbildung 3-24: TGA DSC Signale der Probe 65-85-F

3.4.2 Aufheizen von DRI Probe 65-85-Zr

Bei Probe A in **Abbildung 3-25** wurde im Gegensatz zu den anderen DRI 65-85 Versuchen ein Zirkongetter im Ofenraum eingesetzt, um den Sauerstoffpartialdruck auf unter 1 Pa zu bringen. Dies sollte zum einen dazu dienen, die Effektivität des Evakuierungsprozesses zu prüfen und zum anderen, ob es zu einer thermischen Zersetzung und damit zu einem Massenverlust kommt. Der Zirkongetter hat laut Auswertungsdaten jedoch keine außergewöhnliche Veränderung der DTA Signale gezeigt und auch ein Massenverlust wurde lediglich mit vernachlässigbaren 0,14 wt.-% detektiert. Ab 1284,2°C ist eine Phasenänderung zu erkennen. Die Zuordnung gestaltet sich hierbei schwierig, da eine Simulation mit 1 Pa Sauerstoffpartialdruck nicht erstellt werden konnte und somit kein theoretischer Referenzwert verfügbar war. Bei 1407,3°C kommt es zu einer erneuten Phasenumwandlung und wird der Austenit–Deltaferrit Umwandlung zugeordnet.

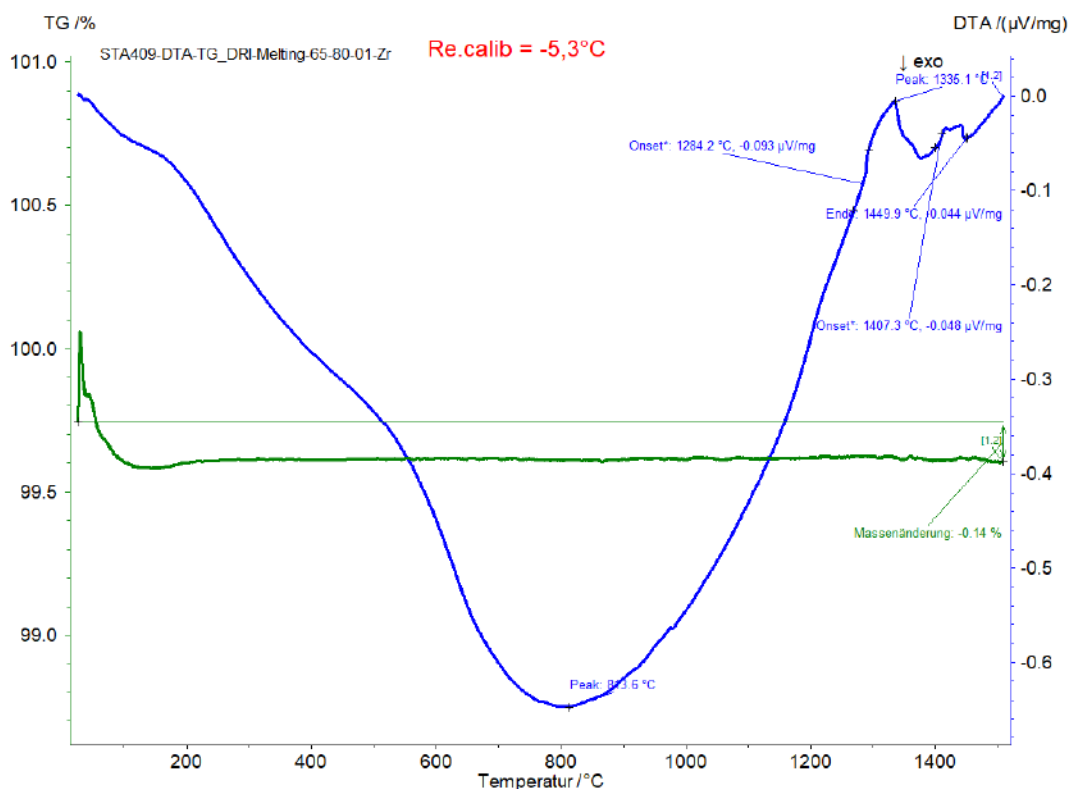


Abbildung 3-25: TGA DSC Signale der Probe 65-85-Zr mit Zirkongetter

3.4.3 Aufheizen von DRI Proben 65-94-A und B

Die Probenmassen und die Maximaltemperaturen sind **Tabelle 3-3** zu entnehmen. Probe B siehe Anhang A.1.2.

Probe A in **Abbildung 3-26** zeigt bei 587,5°C die Wüstit Transformation an. Bei 924,4°C kommt es zur Ferrit–Austenit Transformation. Bei 1173,7°C kommt es abermals zu einer Veränderung des Signals, was auf eine Umwandlung oder Abschmelzen der Gangart hinweist. Darüber hinaus kommt es bei 1248,6°C zu einer exothermen Reaktion. Da der Signalsprung im Vergleich zu den allen anderen durchgeführten Proben ziemlich stark ausfällt, ist die Wahrscheinlichkeit eines Artefaktes ebenfalls plausibel. Die Phasenumwandlung bei 1388,8°C kann somit eigentlich nur der Austenit–Deltaferrit Umwandlung zugeordnet werden, wenn man die DTA Signale mit der Auswertung der Simulation aus **Abbildung 3-13** vergleicht.

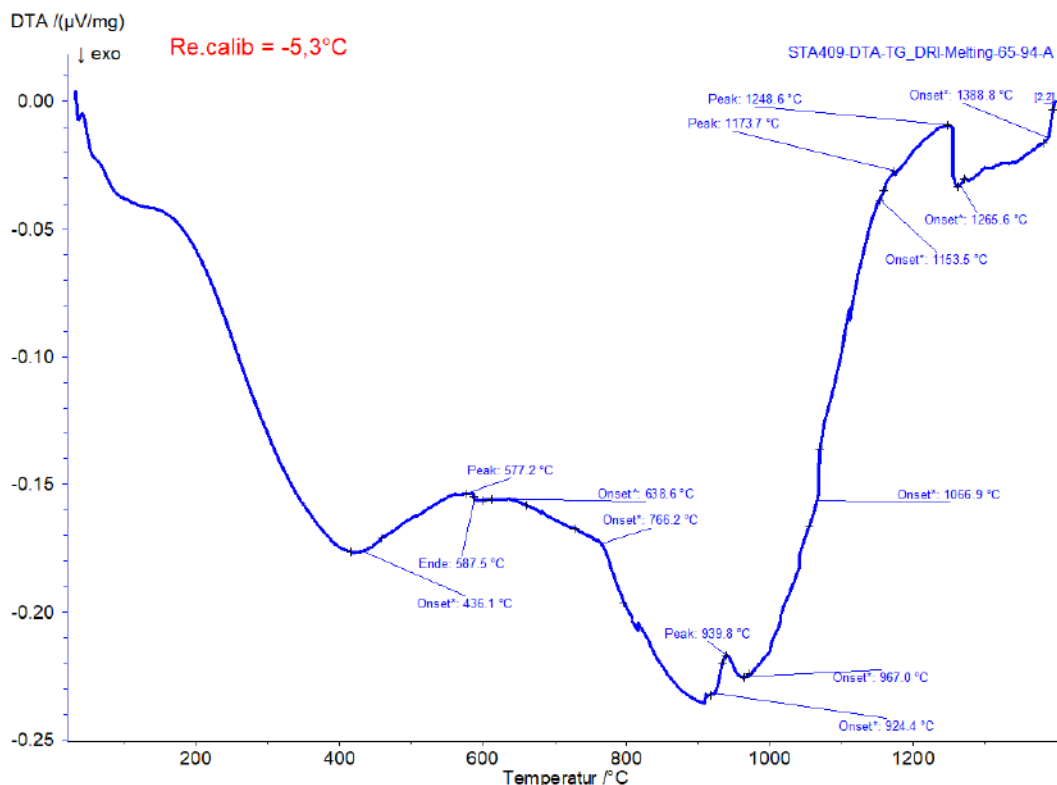


Abbildung 3-26: TGA DSC Signale der Probe 65-94-A

3.4.4 Aufheizen von DRI Proben 67-85-A und B

Die Probenmassen und die maximalen Temperaturen sind **Tabelle 3-3** zu entnehmen. Die DRI Pellets wurden mittels Hammers zerkleinert. Probe A siehe A.1.3.

Probe B in **Abbildung 3-27** zeigt knapp unter 800°C eine Signaländerung an, was ein Artefakt oder die Curie Temperatur bedeuten könnte. Dadurch, dass die Probe aus Erz mit hohem Eisengehalt besteht, ist der Nachweis der Curie Temperatur durchaus plausibel. Als nächstes ist die typische Phasenumwandlung Ferrit-Austenit bei 939,7°C zu sehen. Der darauffolgende Signalsprung bei 1138,1°C zeigt den Start des Aufschmelzens von der Gangart. Daraufhin kommt es bei 1406,4°C zu der Austenit–Deltaferrit Umwandlung. Die Probe beginnt laut **Abbildung** ab 1528,7°C vollkommen aufzuschmelzen. Korrigiert durch den Wert der Kalibrierung ergibt das einen Schmelzpunkt von 1523,4°C und somit liegt die Schmelztemperatur der DRI Probe knapp unter dem Schmelzpunkt von reinem Eisen.

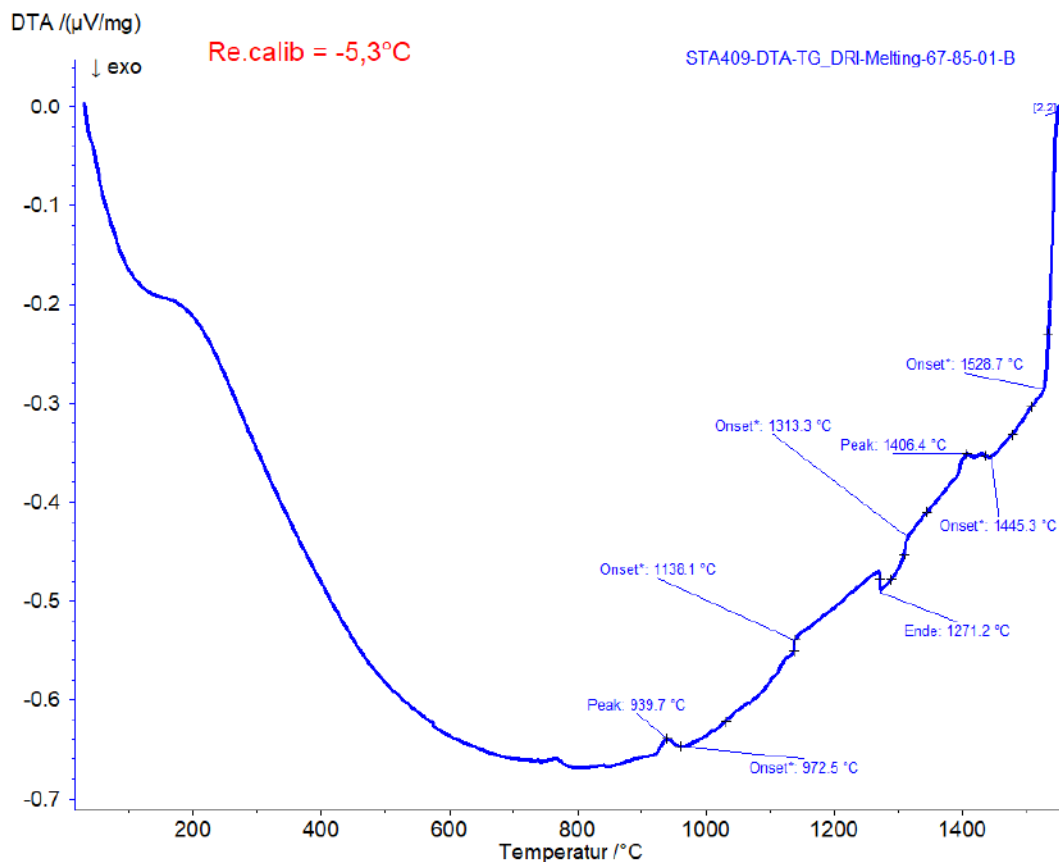


Abbildung 3-27: TGA DSC Signale der Probe 67-85-B

3.4.5 Aufheizen von DRI Proben 67-90-A und B

Die Probenmassen und die maximalen gewählten Temperaturen sind **Tabelle 3-3** zu entnehmen. Die Proben wurden mit einem Hammer zerkleinert. Probe A ist in Anhang A.1.4 beigelegt.

Bei **Probe B** in **Abbildung 3-28** wurde wiederum ein Zirkongetter im Ofenraum eingesetzt, um den Sauerstoffpartialdruck auf unter 1 Pa abzusenken. Auch hier zeigt der Zirkongetter laut Auswertungsdaten keine außergewöhnliche Veränderung der Signale. Ein Massenverlust kann ebenfalls nicht beobachtet werden. Der Peak bei 776,1°C ist ein Hinweis auf den Currie-Punkt. Ab 1291,9°C ist eine Phasenänderung zu erkennen und wird der Gangart zugeordnet. Bei 1413,0°C kommt es zu einer erneuten Phasenumwandlung. Diese wird der Austenit–Deltaferrit Umwandlung zugeordnet.

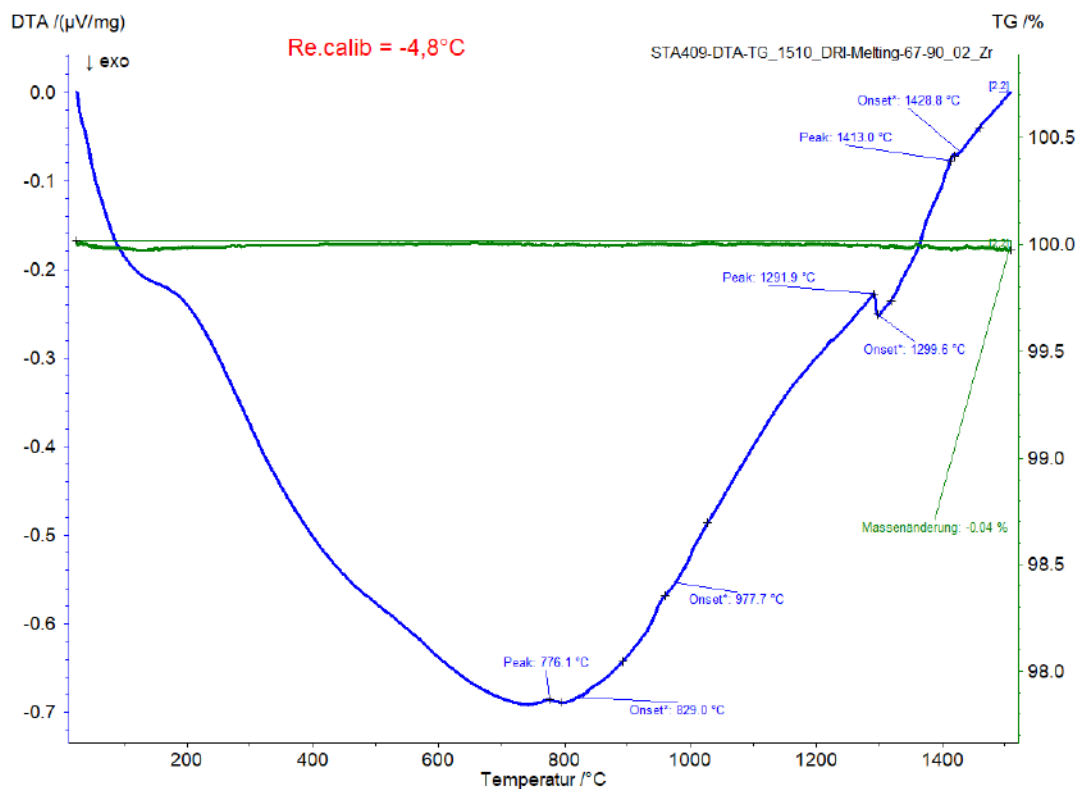


Abbildung 3-28: TGA DSC Signale der Probe 67-90-B

3.4.6 Aufheizen von DRI Proben 69-85-A bis -E (Rio Tinto Fine)

Die Probenmassen und die maximalen erreichten Temperaturen der Proben A bis E sind **Tabelle 3-3** zu entnehmen. Proben A bis D sind Anhang A.1.5 beigelegt. Sie wurden als feines Pulver in den Aluminiumoxidtiegel eingegeben. Diese Probe wurde als erstes untersucht und diente auch zur Einarbeitung und dem Kennenlernen der Versuchsanlage. Die Maximaltemperatur wurde folglich mehrmals adaptiert, da die Proben A, B C und D nicht vollständig aufschmolzen und um zusätzliche Informationen bei hohen Temperaturbereichen zu sammeln. Die Schmelztemperatur allein war nicht die wichtigste Charakteristik, sondern die Bestimmung der Mechanismen und Vorgänge im DRI während des Aufheizens.

Grundsätzlich ist zu erkennen, dass die Signale der fünf Proben stark differenzieren, was mehrere Gründe haben kann. Ein möglicher Grund ist die geringe Dichte, was nur geringe Probenmassen in den normierten Aluminiumoxidtiegel ermöglicht. Da die Energiemenge bei Phasenumwandlungen massenabhängig ist, führt eine geringe Probenmasse zu einem schwächeren Signal. Zugehörige Aufnahmen im Lichtmikroskop sind in **Abbildung 3-39** ersichtlich. Die Proben A bis D sind in Anhang A.1.5 zu finden.

Probe E in **Abbildung 3-29** zeigt bei 592,2°C die Wüstittransformation an. Die Austenit–Deltaferrit Umwandlung mit Signalpeak bei 1389,9°C ist ziemlich gut erkennbar. Komplette aufgeschmolzen ist die Probe jedoch nicht, sondern lediglich gesintert, was auch mit einem bemerkbaren Volumenverlust einhergeht.

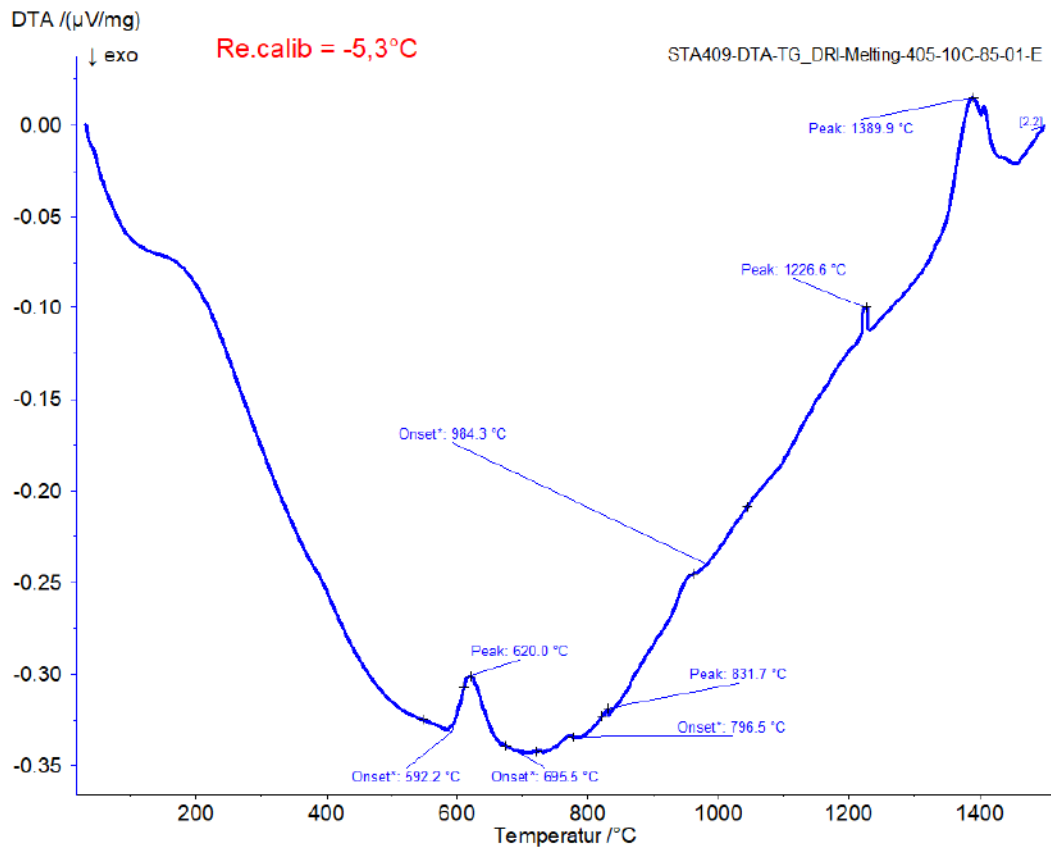


Abbildung 3-29: TGA DSC Signale der Probe 69-85-E

3.4.7 Aufheizen von DRI Proben 68-95-A und B (Carajas Fine)

Die Probenmassen und die maximalen gewählten Temperaturen sind **Tabelle 3-3** zu entnehmen. Da bereits feines Pulver vorlag, konnte dies direkt in den Versuchstiegel eingefüllt werden. Probe A siehe Anhang A.1.6.

Probe B in **Abbildung 3-30** ist im Gegensatz zur gesinterten **Probe A** vollständig abgeschmolzen. Im Gegensatz zu anderen wasserstoffreduzierten DRI Proben ohne Kohlenstoff ist bei den Carajas Proben keine Wüstiumwandlung und auch keine Ferrit–Austenit Umwandlung bei den DTA Kurven zu erkennen. Eine Signaländerung bei 1248,5°C deutet auf das Abschmelzen der Gangart hin, was auch durch die Darstellung in **Abbildung 3-17** der Simulation des Probenmaterials bestätigt wird. Der Funktionsanstieg bei 1387,4°C deutet auf die Austenit–Deltaferrit Umwandlung hin. Bei 1516,4°C ist der Aufschmelzbeginn zu beobachten, was deutlich unter dem Schmelzpunkt von reinem Eisen liegt. Für eine statistische Bestimmung liegen zu wenig Versuche vor.

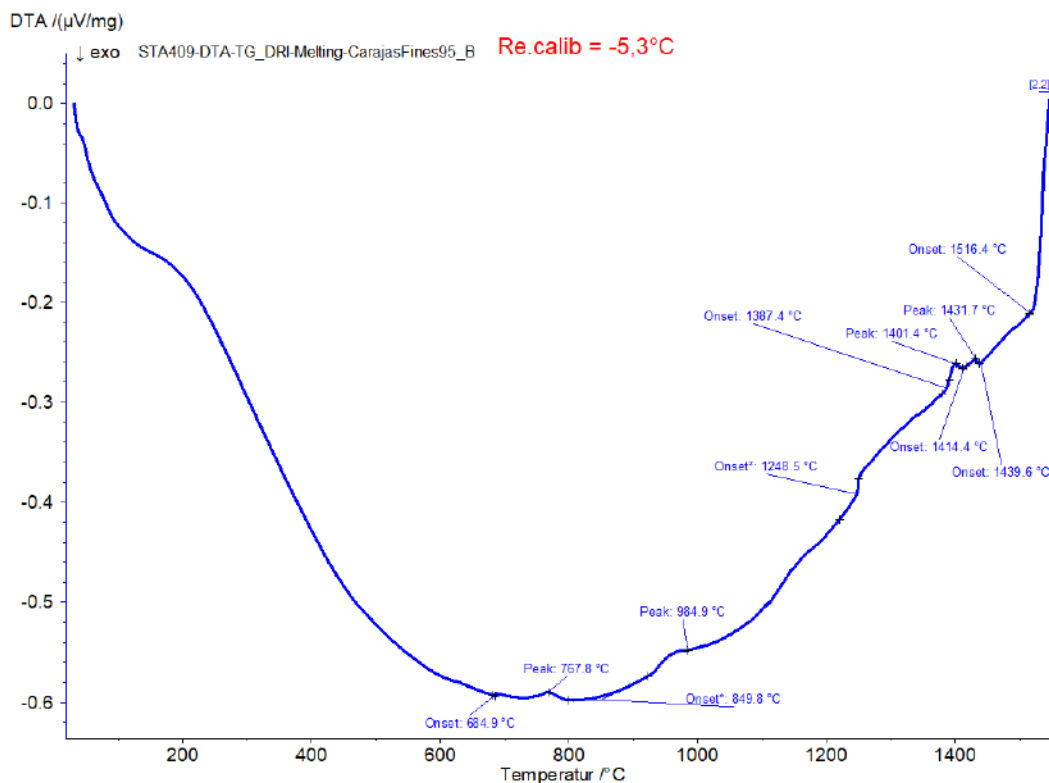


Abbildung 3-30: TGA Signal der Probe 68-95-B

3.4.8 Aufheizen von DRI Proben 56-63-A und B (Sinter)

Die Probenmassen und die maximalen gewählten Temperaturen sind **Tabelle 3-3** zu entnehmen. Die Proben wurden mit einem Hammer zerkleinert. Probe A siehe Anhang A.1.7.

Probe B in **Abbildung 3-31** zeigt einen Massenverlust von 1,09 % auf. Auffallend ist, dass es hier zu einem kontinuierlichen Massenverlust über die Zeit bzw. Temperatur kommt. Auch sind während des Erhitzens Umwandlungen oder Reaktionen im DTA Signal nur sehr schwer zu erkennen. Die Probe schmilzt bei 1535,2°C auf. Interessanterweise sind die Signalpeaks bei wichtigen Temperaturen der Schlackenbildung bzw. Umwandlung nur sehr schwer zu erkennen, obwohl die Sinter 75 Probe laut **Tabelle 3-2** unter allen Probenmaterialien den höchsten prozentualen Anteil an Gangart aufweist. Dazu muss angemerkt werden, dass von den Sinterproben, durch ihre ungünstige Probengeometrie und geringen Dichte, nur sehr geringe Massen in den Probentiegel eingebracht werden können. Im Vergleich zu den anderen DRI Proben wurde um ca. 25% weniger Probenmasse vorgegeben.

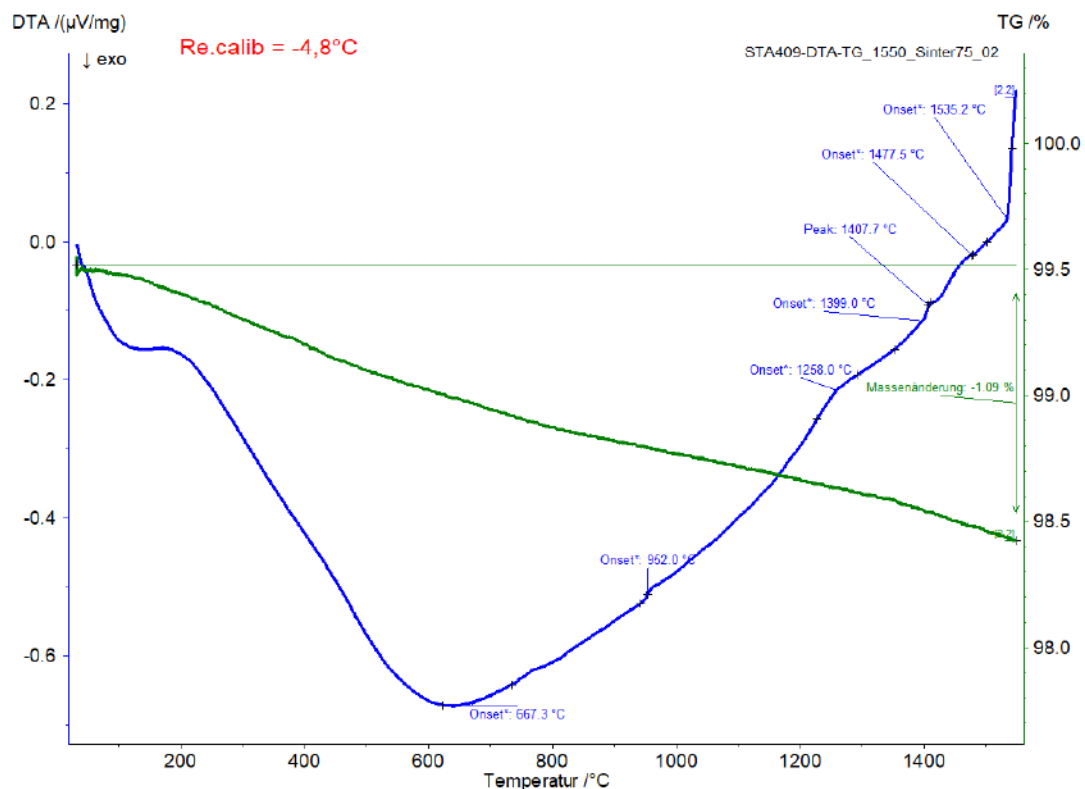


Abbildung 3-31: TGA DSC Signale der Probe 56-63-B

3.4.9 Aufheizen von DRI Proben 56-85-A und B (Sinter)

Die Probenmassen und die maximalen gewählten Temperaturen sind **Tabelle 3-3** zu entnehmen. Die Proben wurden mit einem Hammer zerkleinert. Probe B ist in Anhang A.1.8 dargestellt.

Interessanterweise zeigt **Probe A**, in **Abbildung 3-32**, analog zum DRI 56-63 ebenfalls einen kontinuierlichen Massenverlust. Hier beträgt er 1,02% und verläuft ebenfalls stetig. Bis auf den Schmelzbeginn bei 1531,6°C ist, außer Artefakten, nichts Auffälliges zu erkennen. Bei 1544,6°C ist die Probe komplett aufgeschmolzen. Der ausschlaggebende Grund ist vermutlich derselbe wie bei den DRI 56-63 Proben, da hier ebenfalls die Probenmassen sehr gering ausfielen.

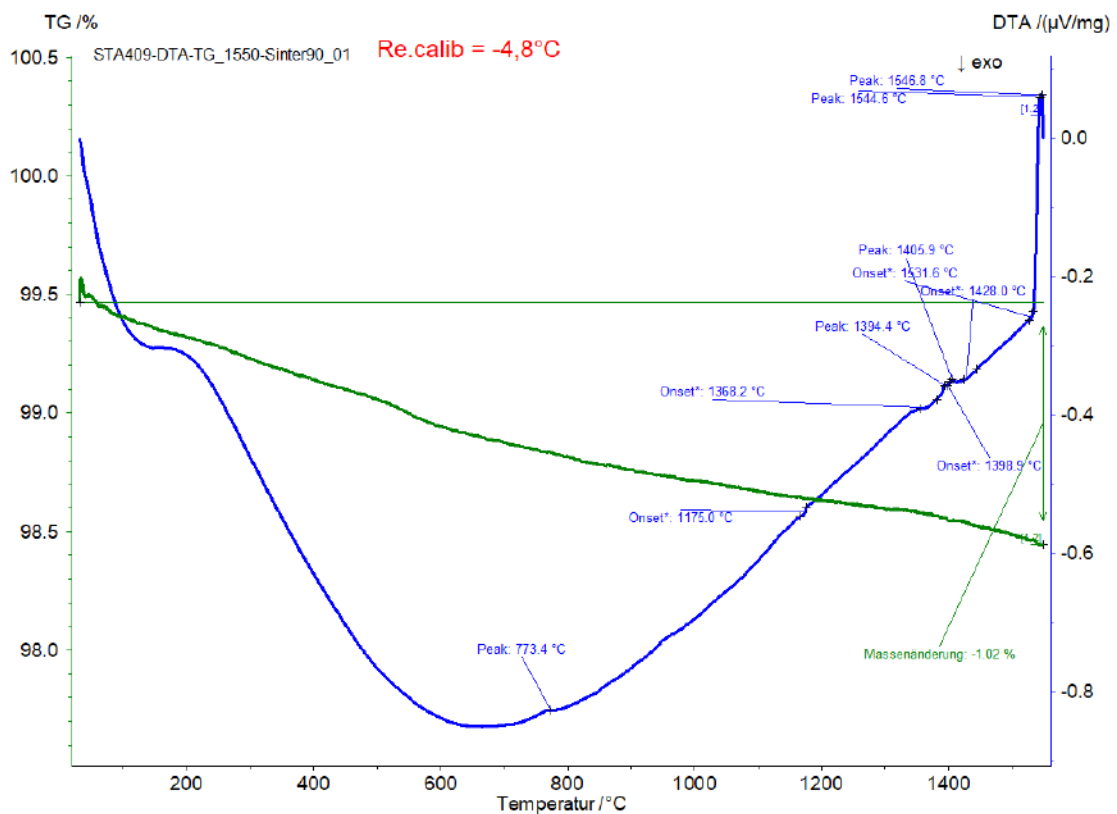


Abbildung 3-32: TGA DSC Signale der Probe 56-85-A

3.4.10 Aufheizen von DRI Proben 65-C1-A bis -C

Die Probenmassen und die maximalen gewählten Temperaturen sind **Tabelle 3-3** zu entnehmen. Die Proben wurden mit einem Hammer zerkleinert. Probe A und C sind in Anhang A.1.9 zu finden.

Probe B in **Abbildung 3-33** weist einen Massenverlust von 6,31 % auf, welcher der Reduktionsreaktion zu zuordnen ist und ab 970°C eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit erreicht. Erkennbar ist das an der starken Änderung der Steigung des TG Signals. Ab 737°C kommt es zu einer starken Signaländerung, welche eine Phasenumwandlung des Zweiphasengebiets Perlit + sek. Zementit in Austenit + sek. Zementit vermuten lässt. Außerdem kommt es bei 1152,4°C ebenfalls zu einer Signalspitze, was auf die Bildung der Schlacke schließen lässt. Die Simulation in **Abbildung 3-19** bestätigt, dass ab 1100°C eine Siliziumdioxid haltige Schlacke gebildet wird, die bis 1300°C eine kontinuierliche Massenzunahme erfährt. Die Eisenphase schmilzt laut Berechnung ab 1392°C auf, was ziemlich genau mit den gemessenen 1383,8°C korreliert. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass durch die Reduktion der C-Gehalt laut Fe-C Diagramm **Abbildung 3-9** sinkt und dadurch auch die benötigte Solidustemperatur steigt.

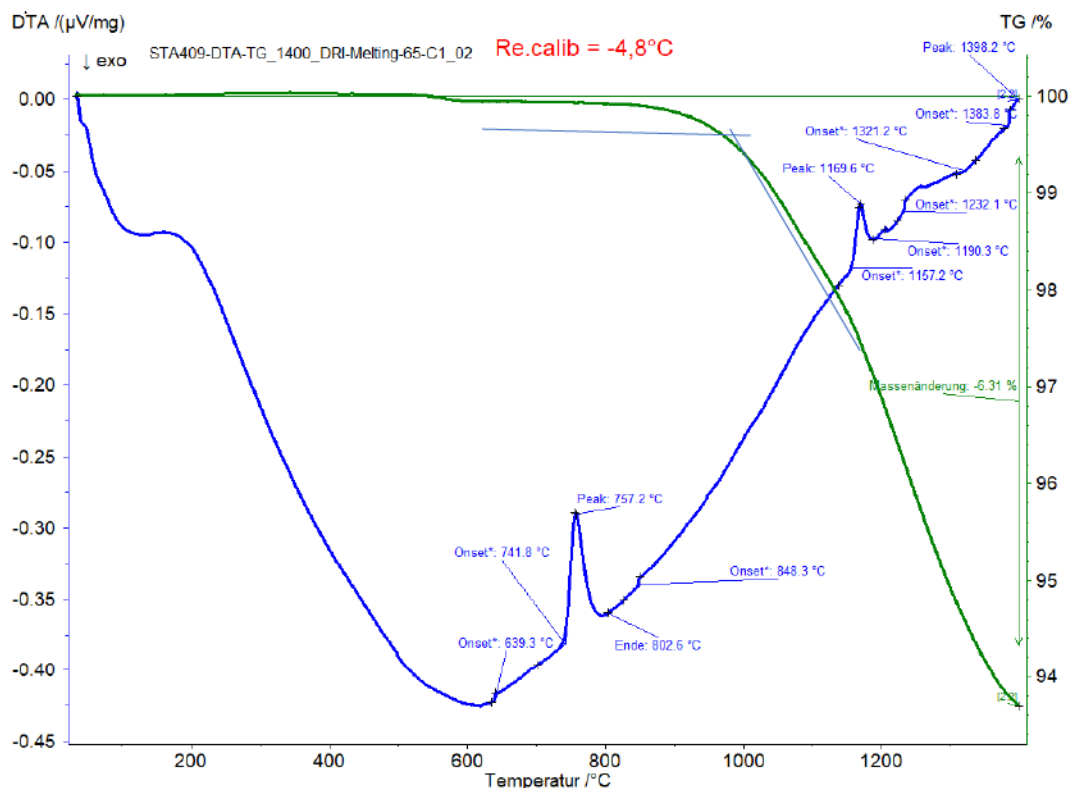


Abbildung 3-33: TGA DSC Signale der Probe 65-C1-B

3.4.11 Aufheizen von DRI Proben 65-C4-A bis -C

Die Probenmassen und die maximalen gewählten Temperaturen sind **Tabelle 3-3** zu entnehmen. Die DRI Pellets wurden mit einem Hammer zerkleinert. Proben B und C sind in Anhang A.1.10 vorzufinden.

Probe A in **Abbildung 3-34** hat einen Massenverlust von 1,59% zu verzeichnen, was für eine DRI Probe mit 6,4% Kohlenstoffgehalt geringer ausfällt als bei den DRI 65-C1 Proben. Dies zeigt, dass auch hier das Eisenoxid der stöchiometrisch limitierende Faktor ist. Die Signaländerung bei 737,4°C erfolgt aufgrund der Umwandlung von Ledeburit 1 in Ledeburit 2. Der starke Signalsprung bei 1152,5°C ist auf das Schmelzen der Ledeburit 2 Phasen der Probe zurückzuführen.

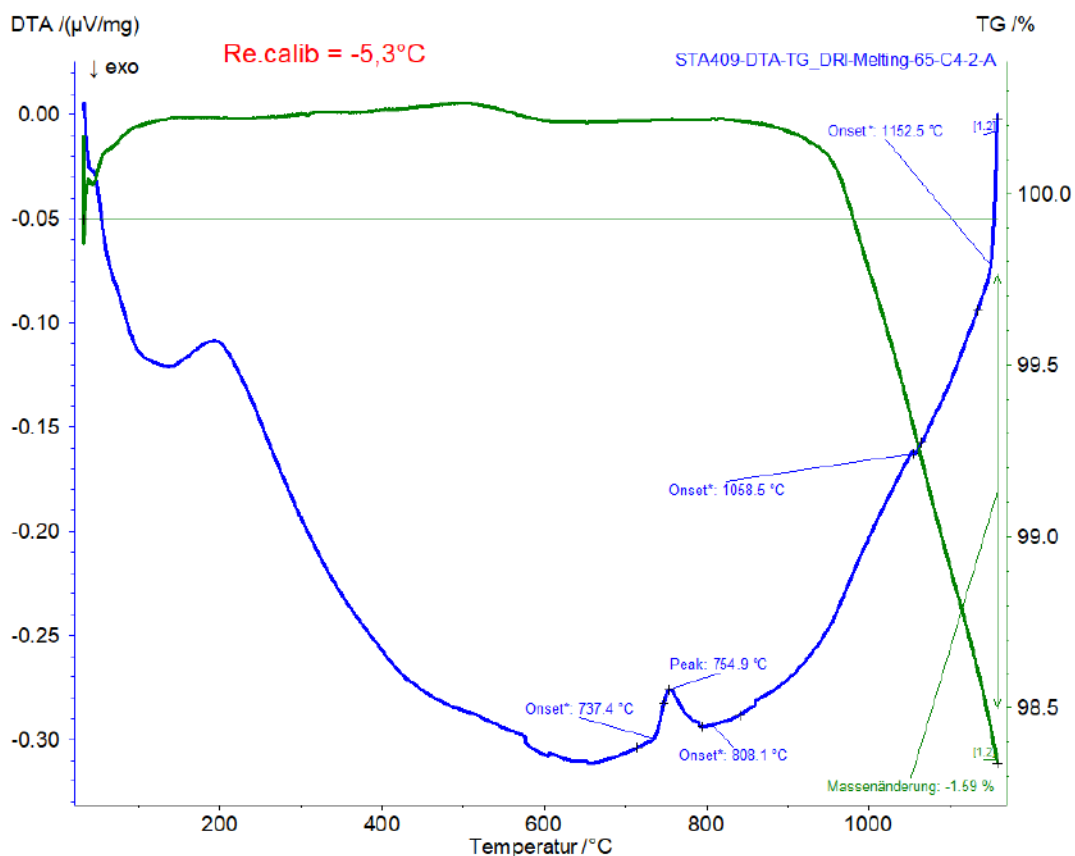


Abbildung 3-34: TGA DSC Signale der Probe 65-C4-A

3.4.12 Aufheizen der HBI Proben

Die HBI Probe wurde in Form eines einzigen stark reoxidierten Brikettes (Bräunliche Verfärbung durch Oxidhydrate) geliefert, welches am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie in mehrere kleinen Teile geschnitten wurde. Die Probenmassen und die maximalen gewählten Temperaturen sind **Tabelle 3-3** zu entnehmen. Probe B siehe Anhang A.1.11.

Probe A in **Abbildung 3-35** zeigt einen Massenverlust von 8,50% auf. Das HBI zeigt die typische Umwandlung von Perlit und Ledeburit 1 zu Austenit und Ledeburit 2, bei 738,5°C, an. Des Weiteren ist eine Reaktion bei 932,9°C (Alpha–Gamma Umwandlung) zu beobachten. Da bei 609,8°C die Reduktionsreaktion massiv zunimmt, sinkt der Kohlenstoffgehalt dafür in der Probe. Somit verändert sich das Aufschmelzverhalten der Probe, weil die chemische Zusammensetzung der Probe signifikant verändert wird. Bei rund 1400,4°C kommt es zu einer Signaländerung, welche auf die Austenit-Deltaferrit Umwandlung hindeutet. Bei 1535,0°C schmilzt die Probe vollständig ab. HBI zeigt im Gegensatz zu den anderen Proben weder kohlenstoffhaltige noch -freie DRI keine Schlackenbildung im Bereich 1100-1200°C.

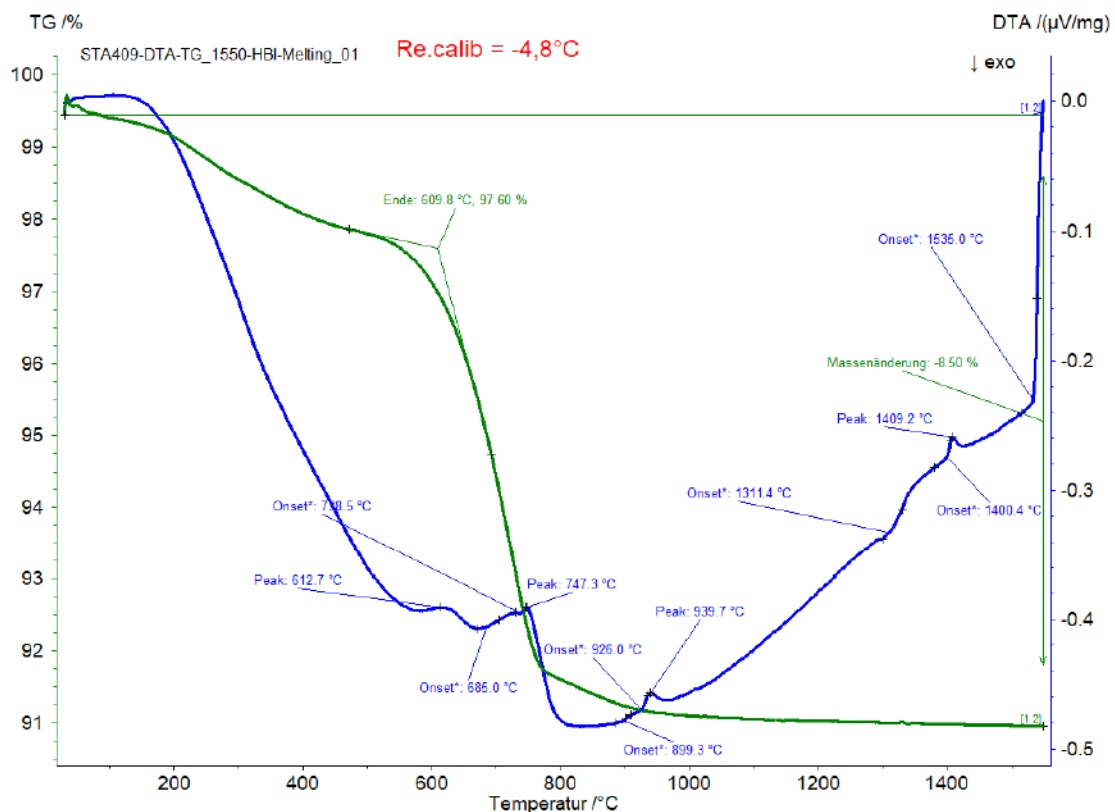


Abbildung 3-35: TGA DSC Signale der Probe HBI A

3.4.13 Zusammenfassung Resultate und Auswertung

Sämtliche nachweisbare Reaktionen und Umwandlungen der DRI Proben aus den DTA Signalen sind in **Tabelle 3-11** bis **Tabelle 3-21** dargestellt. Durch die recht geringe Probenanzahl je Materialart ist die Aussagekraft jedoch beeinträchtigt. Auch muss die Reoxidation während der Lagerung und die Konzentrationsschwankungen durch die geringen Probenmassen ebenfalls bedacht werden.

Tabelle 3-10: Phasendefinition

Abkürzung der Phase	Erklärung der Phase (Aggregatzustand)
α	Reineisen: Alpha Ferrit (fest)
γ	Reineisen: Gamma Ferrit (fest)
δ	Reineisen: Delta Ferrit (fest)
S	Reineisen: Schmelze (flüssig)

Tabelle 3-11: 65-85 Aufheizverhalten

Temperatur in °C	Temperatur in °C aus Literatur [52]	Zu erwartende Reaktionen / Umwandlungen
65-85-A		
569,6	570	$\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}_n$
936,2	911	$\alpha \rightarrow \gamma$
1129,8	1050-1200*	Schlackenbildung Mehrphasensystem*
1226,5	1200*	Ende Schlackenbildung Mehrphasensystem*
65-85-B		
590	570	$\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}_n$
947,3	911	$\alpha \rightarrow \gamma$
1223,0	1200*	Ende Schlackenbildung Mehrphasensystem*
65-85-C		
900	911	$\alpha \rightarrow \gamma$

1224,3	1200*	Ende Schlackenbildung Mehrphasensystem*
65-85-D		
900,7	911	$\alpha \rightarrow \gamma$
1155,2	1050-1200*	Schlackenbildung Mehrphasensystem *
1213,6	1200*	Ende Schlackenbildung Mehrphasensystem*
65-85-E		
942,2	911	$\alpha \rightarrow \gamma$
1124,3	1050-1200*	Schlackenbildung Mehrphasensystem *

*berechnet mit FactSage 8.0

Tabelle 3-12: 65-94 Aufheizverhalten

Temperatur in °C	Temperatur in °C aus Literatur [52]	Zu erwartende Reaktionen / Umwandlungen
65-94-A		
577,2	570	$\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}_n$
924,4	911	$\alpha \rightarrow \gamma$
1066,9	1060-1230*	Schlackenbildung Mehrphasensystem *
1173,6	1060-1230*	Schlackenbildung Mehrphasensystem *
1265,6	1230*	Ende Schlackenbildung Mehrphasensystem *
1388,8	1392	$\gamma \rightarrow \delta$
65-94-B		
921,8	911	$\alpha \rightarrow \gamma$
1029,1	1060-1230*	Schlackenbildung Mehrphasensystem *
1387,4	1392	$\gamma \rightarrow \delta$
1532,6	1536	$\delta \rightarrow \text{S(l)}$

*berechnet mit FactSage 8.0

Tabelle 3-13: 67-85 Aufheizverhalten

Temperatur in °C	Temperatur in °C aus Literatur [52]	Zu erwartende Reaktionen / Umwandlungen
67-85-A		
923,3	911	$\alpha \rightarrow \gamma$
1176,2	1090-1300*	Schlackenbildung Mehrphasensystem *
1393,4	1392	$\gamma \rightarrow \delta$
67-85-B		
939,7	911	$\alpha \rightarrow \gamma$
1138,1	1090-1300*	Schlackenbildung Mehrphasensystem *
1406,4	1392	$\gamma \rightarrow \delta$
1528,7	1536	$\delta \rightarrow S(l)$

*berechnet mit FactSage 8.0

Tabelle 3-14: 67-90 Aufheizverhalten

Temperatur in °C	Temperatur in °C aus Literatur [52]	Zu erwartende Reaktionen / Umwandlungen
67-90-A		
911,8	911	$\alpha \rightarrow \gamma$
1057,5	1090-1300*	Schlackenbildung Mehrphasensystem *
1397	1392	$\gamma \rightarrow \delta$
67-90-B		
1291,9	1300*	Ende Schlackenbildung Mehrphasensystem *
1413	1392	$\gamma \rightarrow \delta$

*berechnet mit FactSage 8.0

Tabelle 3-15: 69-85 Aufheizverhalten

Temperatur in °C	Temperatur in °C aus Literatur [52]	Zu erwartende Reaktionen / Umwandlungen
69-85-A		
594,7	570	$\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}_n$
941,6	911	$\alpha \rightarrow \gamma$
1259,1		Schlackenbildung Mehrphasensystem *
69-85-B		
592,2	570	$\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}_n$
1124,8		Schlackenbildung Mehrphasensystem *
69-85-C		
594,1	570	$\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}_n$
1399,9	1392	$\gamma \rightarrow \delta$
69-85-D		
591,9	570	$\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}_n$
1162,6		Schlackenbildung Mehrphasensystem *
69-85-E		
592,2	570	$\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}_n$
1389,9	1392	$\gamma \rightarrow \delta$

*berechnet mit FactSage 8.0

Tabelle 3-16: 68-95 Aufheizverhalten

Temperatur in °C	Temperatur in °C aus Literatur [52]	Zu erwartende Reaktionen / Umwandlungen
68-95-A		
923,3	911	$\alpha \rightarrow \gamma$
1160,3	1150-1200*	Schlackenbildung Mehrphasensystem *
68-95-B		
1248,5	1150-1200*	Ende Schlackenbildung Mehrphasensystem *
1387,4	1392	$\gamma \rightarrow \delta$
1516,4	1536	$\delta \rightarrow S(l)$

*berechnet mit FactSage 8.0

Tabelle 3-17: 56-63 Aufheizverhalten

Temperatur in °C	Temperatur in °C aus Literatur [52]	Zu erwartende Reaktionen / Umwandlungen
56-63-A		
1532,2	1536	$\delta \rightarrow S(l)$
56-63-B		
1535,2	1536	$\delta \rightarrow S(l)$

*berechnet mit FactSage 8.0

Tabelle 3-18: 56-85 Aufheizverhalten

Temperatur in °C	Temperatur in °C aus Literatur [52]	Zu erwartende Reaktionen / Umwandlungen
56-85-A		
1531,6	1536	$\delta \rightarrow S(l)$
56-85-B		
1536,4	1536	$\delta \rightarrow S(l)$

*berechnet mit FactSage 8.0

Tabelle 3-19: 65-C1 Aufheizverhalten

Temperatur in °C	Temperatur in °C aus Literatur [52]	Zu erwartende Reaktionen / Umwandlungen
65-C1-A		
742,5	723	$\text{Perlit} + \text{Fe}_3\text{C}_{\text{sekundär}} \rightarrow \gamma + \text{Fe}_3\text{C}_{\text{sekundär}}$
1171,6	1100-1200*	Schlackenbildung Mehrphasensystem *
1394,7	1392	$\gamma \rightarrow \delta$
65-C1-B		
741,8,1	723	$\text{Perlit} + \text{Fe}_3\text{C}_{\text{sekundär}} \rightarrow \gamma + \text{Fe}_3\text{C}_{\text{sekundär}}$
1157,2	1100-1200*	Schlackenbildung Mehrphasensystem *
1232	1200*	Ende Schlackenbildung Mehrphasensystem *
1383,8	1392	$\gamma \rightarrow \delta$
65-C1-C		
733,5	723	$\text{Perlit} + \text{Fe}_3\text{C}_{\text{sekundär}} \rightarrow \gamma + \text{Fe}_3\text{C}_{\text{sekundär}}$
915,9	911	$\alpha \rightarrow \gamma$
1171,0	1100-1200*	Schlackenbildung Mehrphasensystem *
1254,7	1200*	Ende Schlackenbildung Mehrphasensystem *
1353,8	1392	$\gamma \rightarrow \delta$

*berechnet mit FactSage 8.0

Tabelle 3-20: 65-C4 Aufheizverhalten

Temperatur in °C	Temperatur in °C aus Literatur [52]	Zu erwartende Reaktionen / Umwandlungen
65-C4-A		
737,4	723	Ledeburit II+Fe ₃ C _{primär} →Ledeburit I+Fe ₃ C _{primär}
1152,5	1147	Ledeburit I+Fe ₃ C _{primär} →S(l)+Fe ₃ C _{primär}
65-C4-B		
738,6	723	Ledeburit II+Fe ₃ C _{primär} →Ledeburit I+Fe ₃ C _{primär}
1151,4	1147	Ledeburit I+Fe ₃ C _{primär} →S(l)+Fe ₃ C _{primär}
65-C4-C		
738,4	723	Ledeburit II+Fe ₃ C _{primär} →Ledeburit I+Fe ₃ C _{primär}
1151,1	1147	Ledeburit I+Fe ₃ C _{primär} →S(l)+Fe ₃ C _{primär}
1211,8	1225**	S(l)+Fe ₃ C _{primär} →S(l)

*berechnet mit FactSage 8.0

** berechnet über Massenverlust siehe Gleichungen (3-1)bis (3-6).

$$m_{\text{DRI 65-C4-2 C}} = 114,56 \text{ mg} \quad (3-1)$$

$$m_{\text{DRI 65-C4-2 C Verlust}} = m_{\text{CO}} = 114,56 \cdot 3,27 / 100 = 3,75 \text{ mg} \quad (3-2)$$

$$m_{\text{C Gas Verlust}} = \frac{m_{\text{CO}}}{M_{\text{CO}}} \cdot M_{\text{C}} = \frac{3,75 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{28,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot 12,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1,61 \text{ mg} \quad (3-3)$$

$$m_{\text{C DRI 65-C4-2 C Start}} = 114,56 \cdot \frac{6,4}{100} = 7,33 \text{ mg} \quad (3-4)$$

$$m_{\text{C DRI 65-C4-2 C Ende}} = m_{\text{C DRI 65-C4-2 C Start}} - m_{\text{C Verlust}} = 7,33 - 1,61 = 5,73 \text{ mg} \quad (3-5)$$

$$\text{Kohlenstoffgehalt Ende Aufheizen: } m\%_{\text{C DRI 65-C4-2 C Ende}} = \frac{5,73}{114,56 - 3,75} = 5,17\% \quad (3-6)$$

Tabelle 3-21: HBI Aufheizverhalten

Temperatur in °C	Temperatur in °C aus Literatur [52]	Zu erwartende Reaktionen / Umwandlungen
HBI A		
747,3	723	Perlit+Ledeburit II+Fe ₃ C _{sek} →γ+Ledeburit I+Fe ₃ C _{sek}
926	911	α→γ
1400,4	1392	γ→δ
1535	1536	δ→S(l)
HBI B		
693,7	723	Perlit+Ledeburit II+Fe ₃ C _{sek} →γ+Ledeburit I+Fe ₃ C _{sek}
920	911	α→γ
1353,6	1392	γ→δ
1533,4	1536	δ→S(l)

*Chemische Zusammensetzung nicht bekannt, Annahme übliche Werte der Industrie mit 3% Kohlenstoff

3.5 Lichtmikroskop Untersuchungen

Um etwas mehr Informationen über das Probenmaterial zu erhalten, wurden Aufnahmen unter dem Lichtmikroskop angefertigt. Ziel war es, Erkenntnisse über die Verteilung der Gangart und des Eisens zu gewinnen. Die kompletten DRI Pellets wurden kalteingebettet. Vor dem Aushärten unter Druck wurden die Proben mit Vakuum beaufschlagt, um die Poren zu füllen. Nach dem Schneiden mit dem Trennjäger wurden die Proben standardmäßig geschliffen und poliert. Zur Vereinheitlichung wurden bei allen Proben dieselben Vergrößerungen gewählt.

3.5.1 Lichtmikroskop Aufnahmen DRI 65-85

Abbildung 3-36 zeigt, dass die Phasenverteilung sehr inhomogen ist. Die hellen Phasen sind Eisenphasen, welche durch in Schwarz dargestellte Phasen der Gangart wie z.B.: Siliziumdioxid, Phosphor oder Aluminiumdioxid durchzogen sind. Da der Metallisierungsgrad bei 85% liegt, ist der Sauerstoffgehalt in dieser Probe nicht unwesentlich.

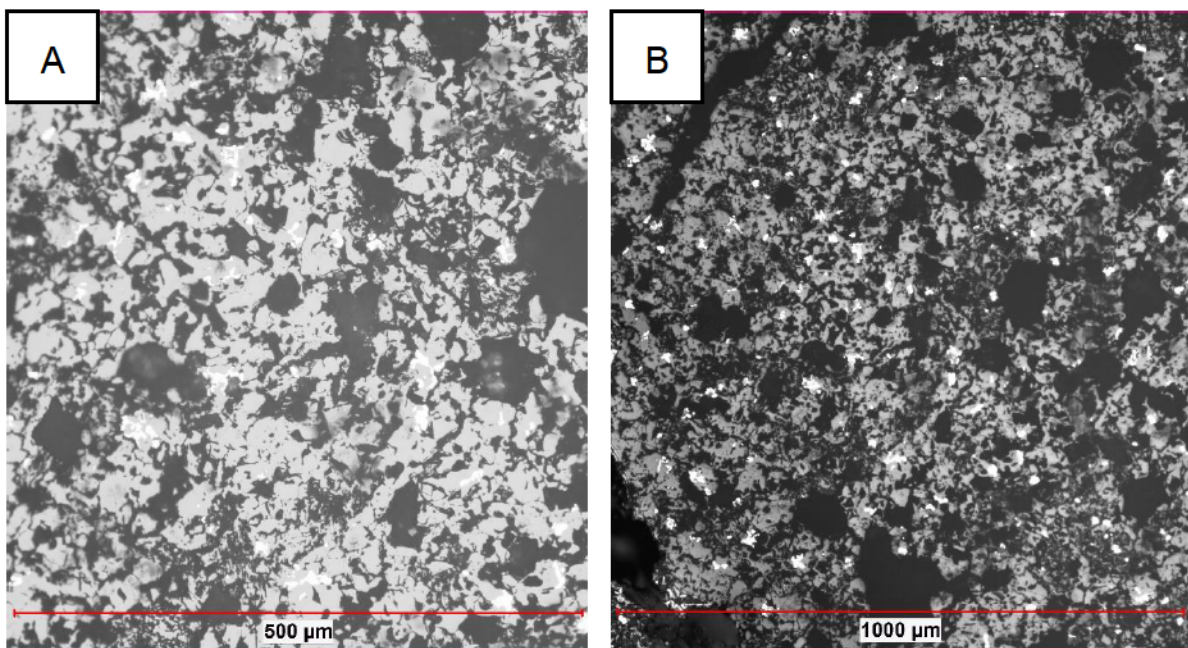


Abbildung 3-36: DRI 65-85: 85% Metallisationsgrad

3.5.2 Lichtmikroskop Aufnahmen DRI 65-94

Abbildung 3-37 zeigt, dass die Mikrostruktur, auch bei hohen Metallisierungsgraden, wie in dieser Probe bei 94%, eine hohe Ähnlichkeit zu der 65-85 Probe hat. Die hellen Phasen sind Eisenphasen, welche durch schwarze globulare und longitudinale Phasen wie z.B.: Siliziumdioxid, Phosphor, Schwefel oder Aluminiumdioxid durchzogen sind. Außerdem kann bei genauer Betrachtung eine Farbdifferenz der Eisenphasen beobachtet werden, was auf Eisenoxide bzw. eine Re-Oxidation des Eisens hinweist. Da der Kontrast bei diesen Proben besser ist als bei der Probe aus **Abbildung 3-36**, können die dunkleren Oxidphasen beobachtet werden. Die Phasen mit höchstem Kontrast (B.2) stellen Eisenphasen dar, während die grauen Phasen (B.1) die Eisenoxidphasen abbilden. Auffallend ist, dass die Eisenoxidphasen sowohl an die Gangartphasen angrenzen als auch innerhalb der Reineisenphasen zu finden sind.

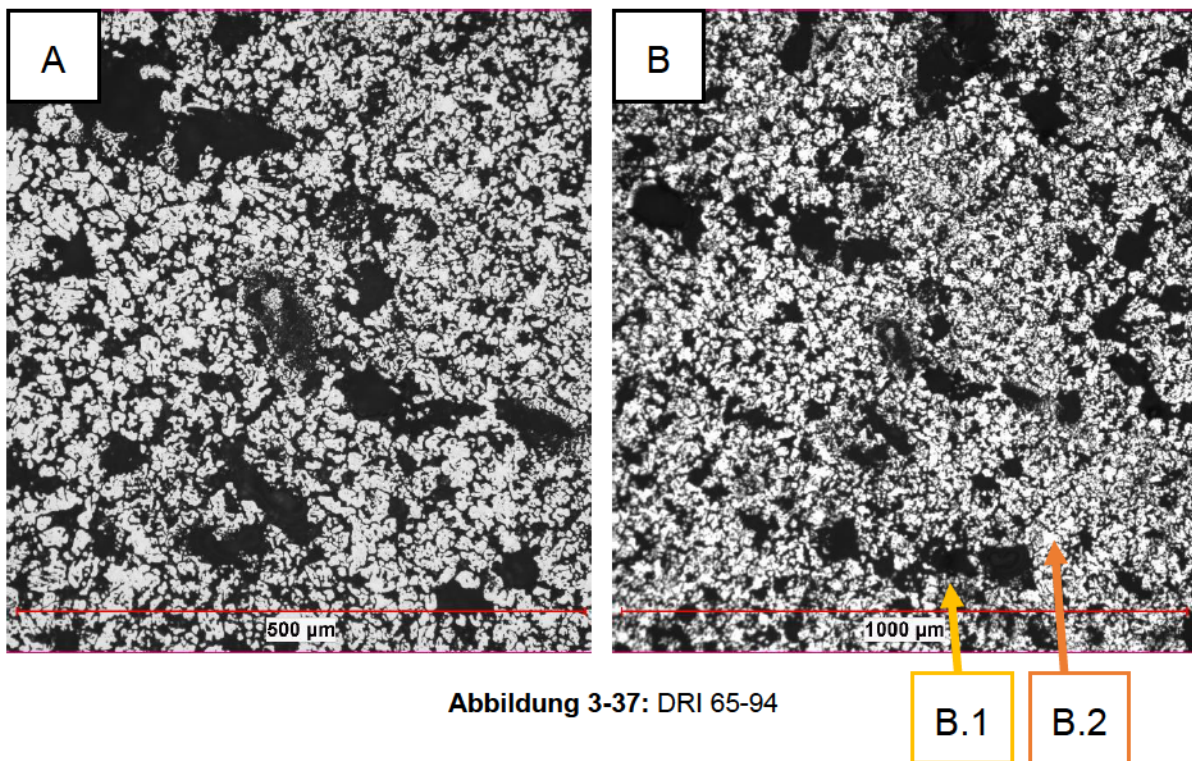
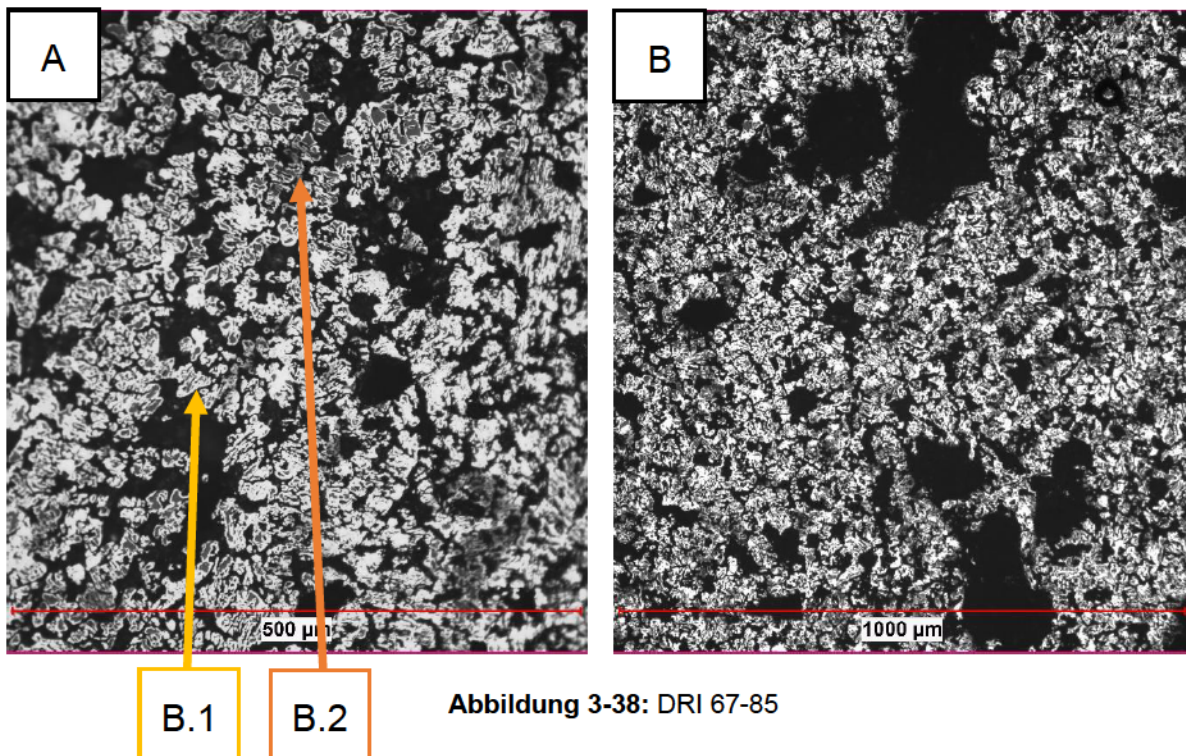


Abbildung 3-37: DRI 65-94

3.5.3 Lichtmikroskop Aufnahmen DRI 67-85

Abbildung 3-38 zeigt hohe Ähnlichkeiten mit **Abbildung 3-36**, da der Metallisierungsgrad derselbe ist. Einzig der totale Eisengehalt des Erzes ist in Probe 67-85 um 2 Prozentpunkte höher. Mikrostrukturell existiert eine starke Analogie zwischen den beiden. Auffällig ist die im Vergleich zu DRI 65-85 Kapitel 3.5.1 die hohe Reoxidation der Eisenphasen an der Oberfläche. **Abbildung 3-38** illustriert, dass die Eisenphasen mit geringem Eisenoxidanteil (B.1) eher im Zentrum gräulich verfärbt sind, während eisenhaltige Phasen mit hohem Eisenoxidanteil (B.2) bis zur Gangart durchgehend oxidiert ist. Die stark oxidierten Bereiche deuten auf Reoxidation hin, während die Zentrumsoxide innerhalb der Eisenphasen auf Restoxide schließen lassen. Die Restoxide sind während der Direktreduktion übriggeblieben Oxide.



3.5.4 Lichtmikroskop Aufnahmen DRI 69-85 (Rio Tinto) nach Erhitzungsversuch

Um zusätzliche Informationen zu liefern, ist in **Abbildung 3-39** die gesinterte Probe Rio Tinto C aus der thermischen Analyse der STA409, siehe Kapitel 3.4.6, abgebildet.

Wäre die Probe bis zum Schmelzpunkt aufgeheizt worden, hätte die Mikrostruktur durch die folgenden Mechanismen sichtbare Veränderungen erfahren.

Durch das Sintern kommt es lediglich zu einer Volumenkontraktion.

Wäre die Probe aufgeschmolzen, dann würden flüssige Phasen gleicher chemischer Zusammensetzung ihresgleichen suchen und gemeinsam größere Phasen bilden. Dieser Mechanismus basiert auf den Kohäsionskräften.

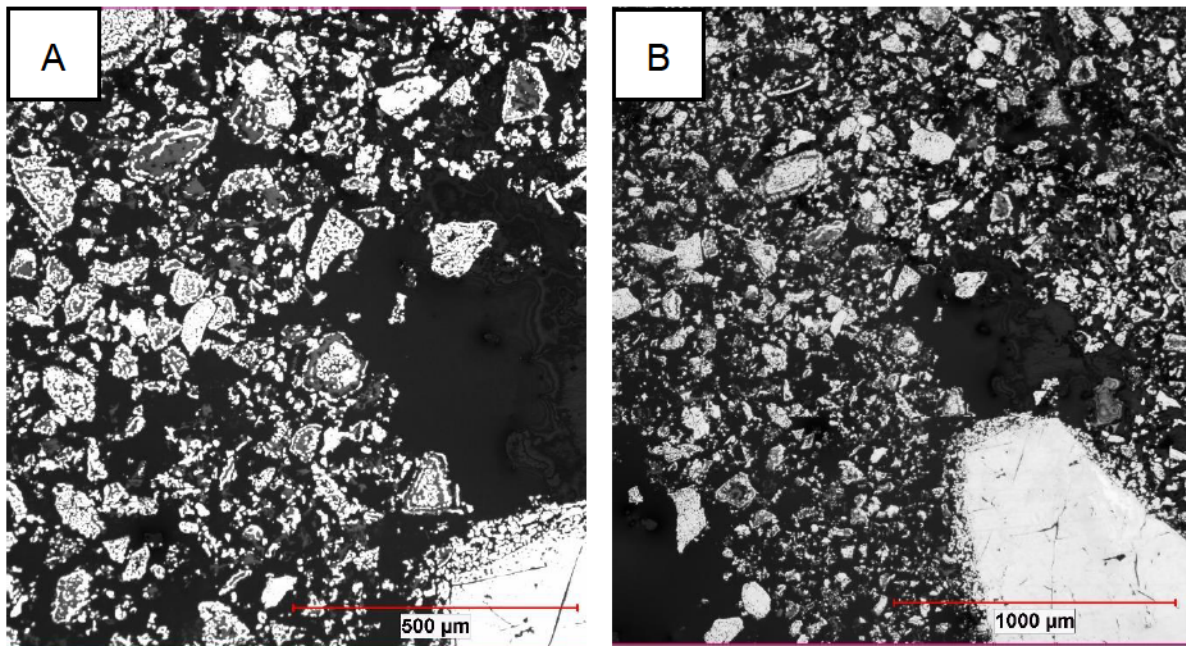


Abbildung 3-39: DRI 69-85-C Rio Tinto Probe Feinpulver

3.6 Raster Elektronen Mikroskop Analyse

Um ein besseres Verständnis über die chemische Zusammensetzung, Konzentrationsschwankungen und Phasenverteilung der DRI/HBI Materialien zu erlangen, wurden Untersuchungen am REM durchgeführt.

3.6.1 HBI - Hot Briquetted Iron

In **Abbildung 3-40** ist die Übersicht einer untersuchten HBI Probe zu sehen. Die Phasen können dabei noch nicht bestimmt werden, aber es gibt einen ersten Überblick über das Probenmaterial. Ersichtlich ist, dass die Mikrostruktur äußerst inhomogen ist.

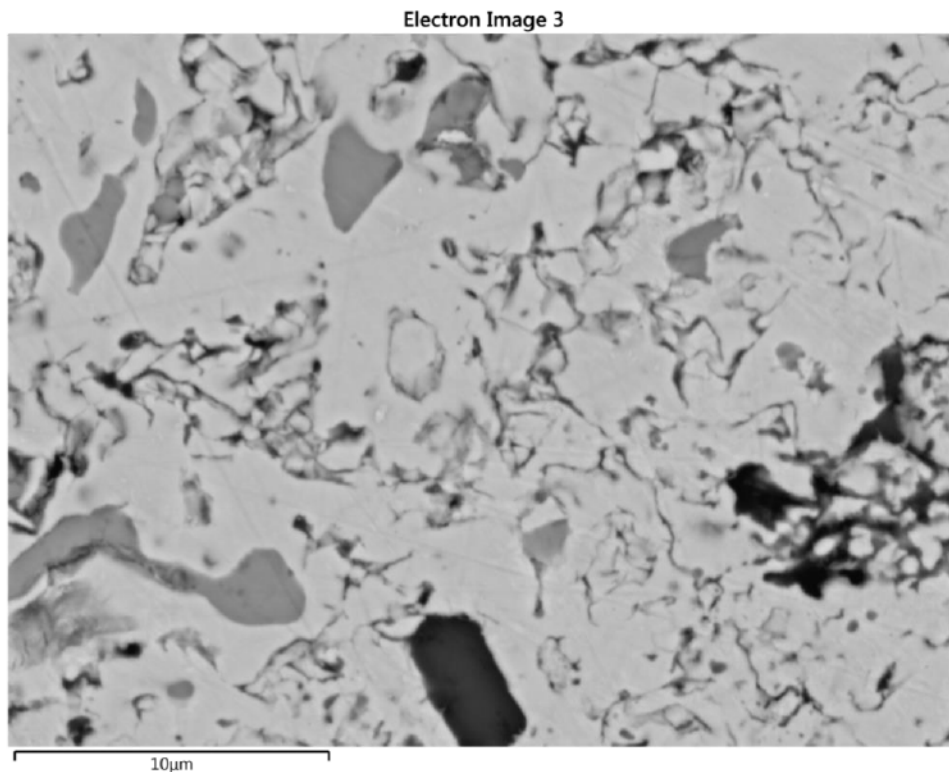


Abbildung 3-40: Mikrostruktur Übersicht HBI Probe

Abbildung 3-41 zeigt, dass die Probe einen hohen Anteil an metallischem Eisen hat. An einigen Stellen ist Eisen mit Sauerstoff überlagert. Dies lässt auf Eisenoxidphasen schließen. Durch die unterschiedliche Helligkeit, dieser mit Sauerstoff angereicherten Regionen, wird klar, dass die Konzentrationen örtlich variieren. Silizium und Sauerstoff sind ebenfalls überschneidend. Dies deutet auf Siliziumdioxid, also einen typischen Bestandteil der Gangart hin. Kalzium und Phosphor sind ebenfalls überlappend, was auf Apatit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ hinweist.

Titan ist nur in ganz geringen Mengen vorhanden und ebenfalls mit Sauerstoff überlappend, was auf TiO_2 hindeutet. Die Darstellung des Kohlenstoffs ist mit Vorsicht zu interpretieren, da die Proben vor der REM Untersuchung einem Sputter Prozess mit Graphit unterzogen wurde.

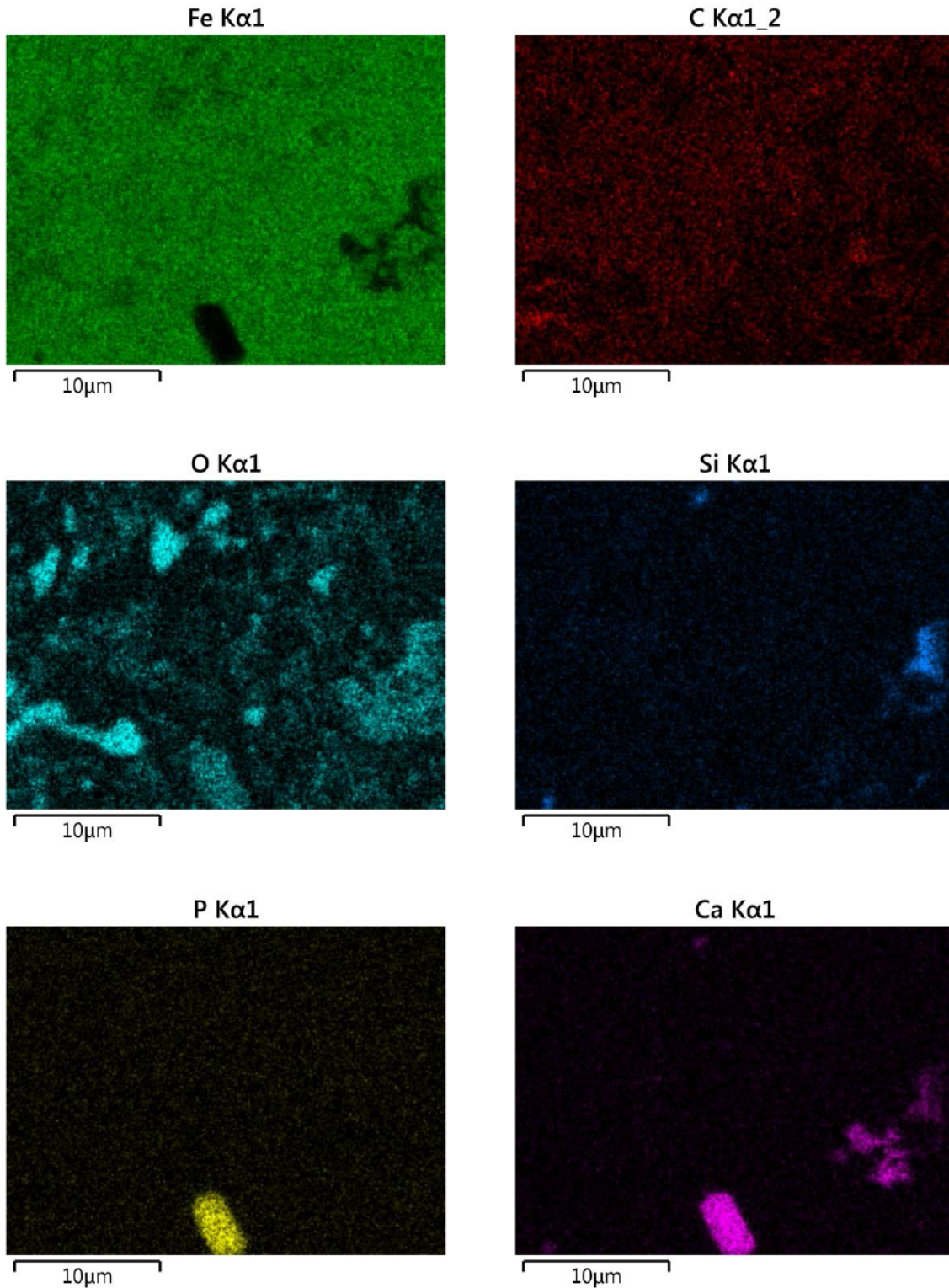


Abbildung 3-41: Nachweise von vertretenen Elementen in der HBI Probe

3.6.2 65-C4 DRI Probe

Abbildung 3-42 zeigt eine wasserstoffreduzierte DRI Probe, die im Nachhinein durch Methan aufgekohlt wurde. Zu sehen sind große Eisenphasen mit unterschiedlichem Kontrast. Dies deutet auf Reineisen- und Eisenoxidphasen hin, was auch in **Abbildung 3-43** bestätigt werden kann. Der Kohlenstoff ist in eisenfreien als auch eisenhaltigen Phasen zu finden was auf die Existenz von Graphit- und Zementitphasen hindeutet. Silizium und Sauerstoff überschneiden sich laut den Abbildungen ebenfalls, was wiederum auf Siliziumdioxid hindeutet. Auch sind einige Kalzium- und Siliziumphasen überschneidend, was auf Kalziumsilikate hinweist. In ganz geringen Mengen ist auch Aluminiumoxid sichtbar.

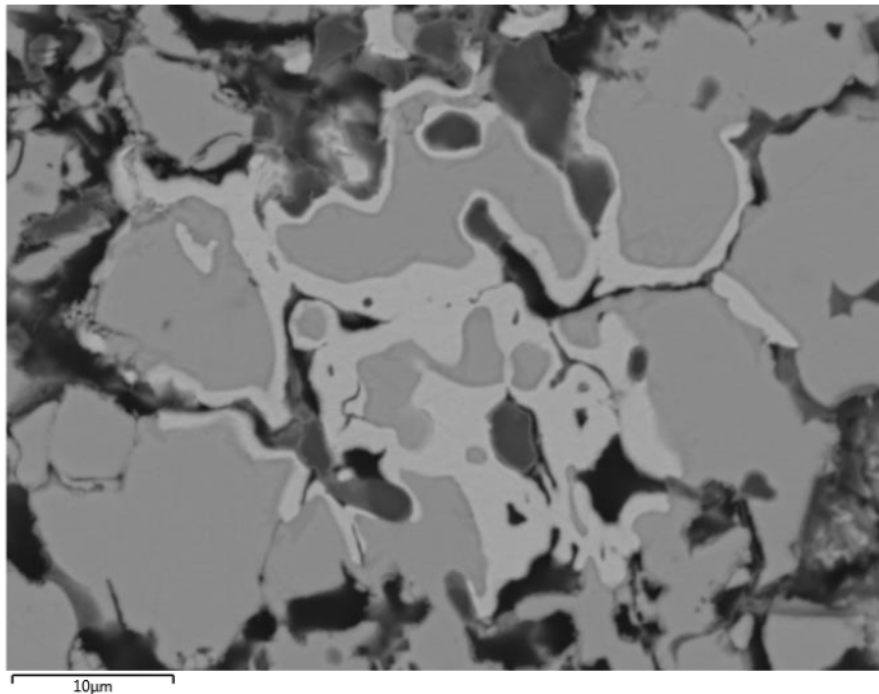


Abbildung 3-42: Mikrostruktur Übersicht 65-C4

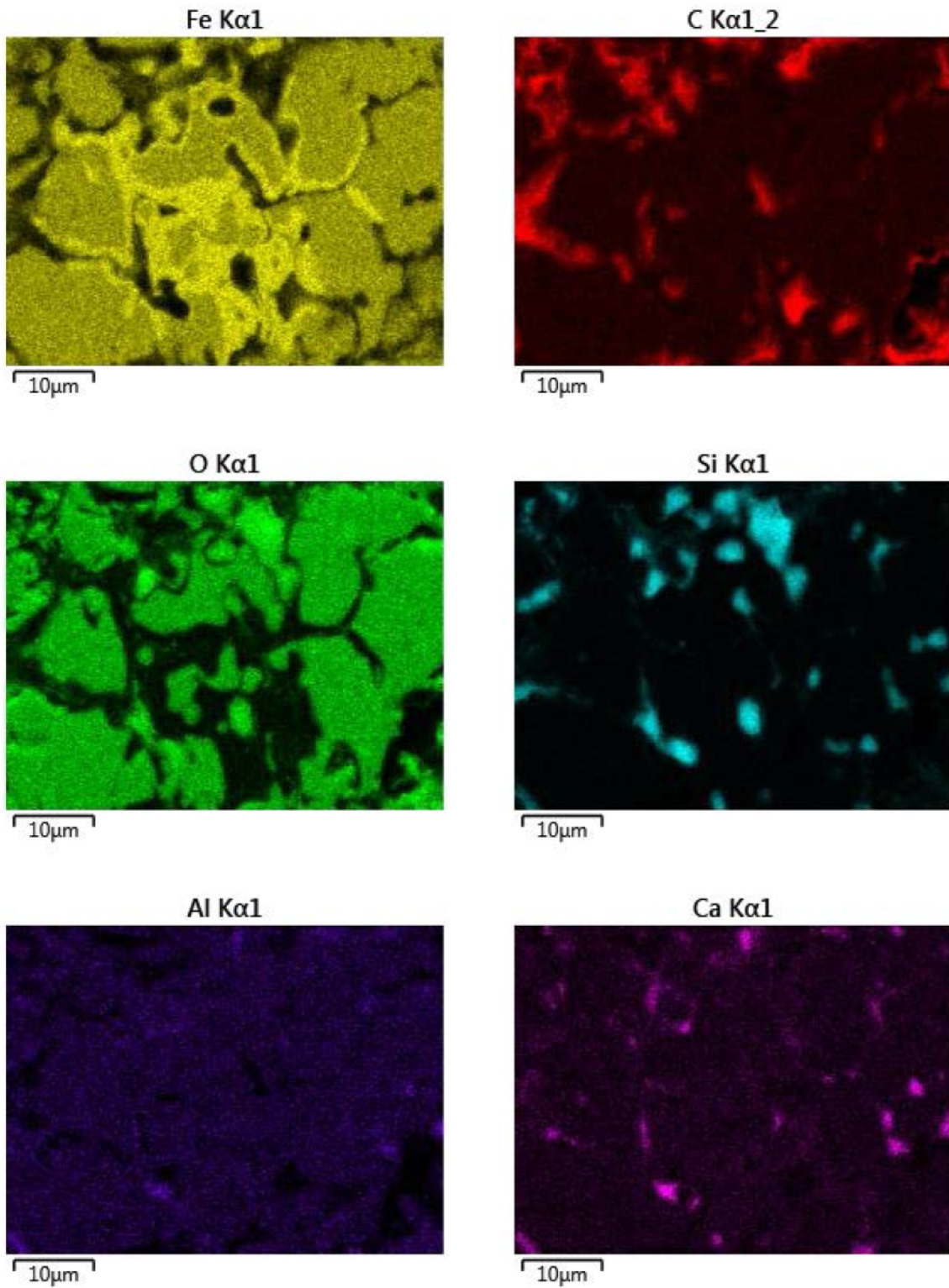


Abbildung 3-43: Nachweise von vertretenen Elementen in DRI 65-C4

3.6.3 65-94 DRI Probe

Abbildung 3-44 zeigt eine wasserstoffreduzierte DRI Probe. Zu sehen sind große Eisenphasen in Form von Inseln. **Abbildung 3-45** bestätigt, dass fast nur Reineisenphasen vorzufinden sind und fast keine Eisenoxid Phasen. Dies ist konform zu dem Fakt, dass die Probe einen Metallisierungsgrad von 94% vorzuweisen hat. Phasen mit hohen Silizium- und Sauerstoffkonzentrationen überschneiden sich laut den Abbildungen ebenfalls, was auf Siliziumdioxid haltige Gangart hinweist. Der relative hohe Anteil an Kalzium kann auf die starken Konzentrationsschwankungen in den Proben hinweisen, da solche kleinen Bildausschnitte nicht repräsentativ, für das gesamte Probenmaterial, sind. Auch wird angezeigt, dass Kohlenstoff enthalten ist, wobei dies nicht der Fall ist. Diese Abweichung ist auf die Graphit Besputterung oder auf Einbettmasse in den Poren zurückzuführen. Auch sind einige Kalzium- und Siliziumphasen überschneidend, was auf Kalziumsilikate hinweist. In geringen Mengen ist auch Aluminiumoxid sichtbar. Die REM Aufnahmen der DRI 65-85 und 67-85 sind im Anhang A.1.12 und A.1.13 zu finden, da die Resultate mit jenen von DRI 65-94 eine hohe Analogie aufweisen.

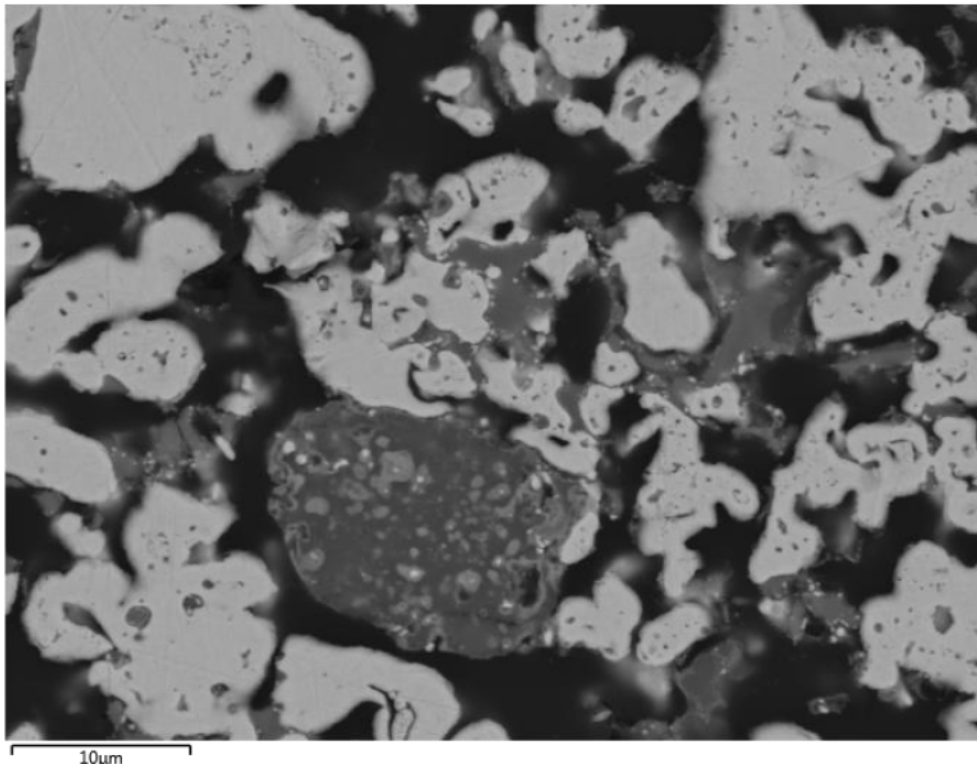


Abbildung 3-44: Mikrostruktur Übersicht DRI 65-94

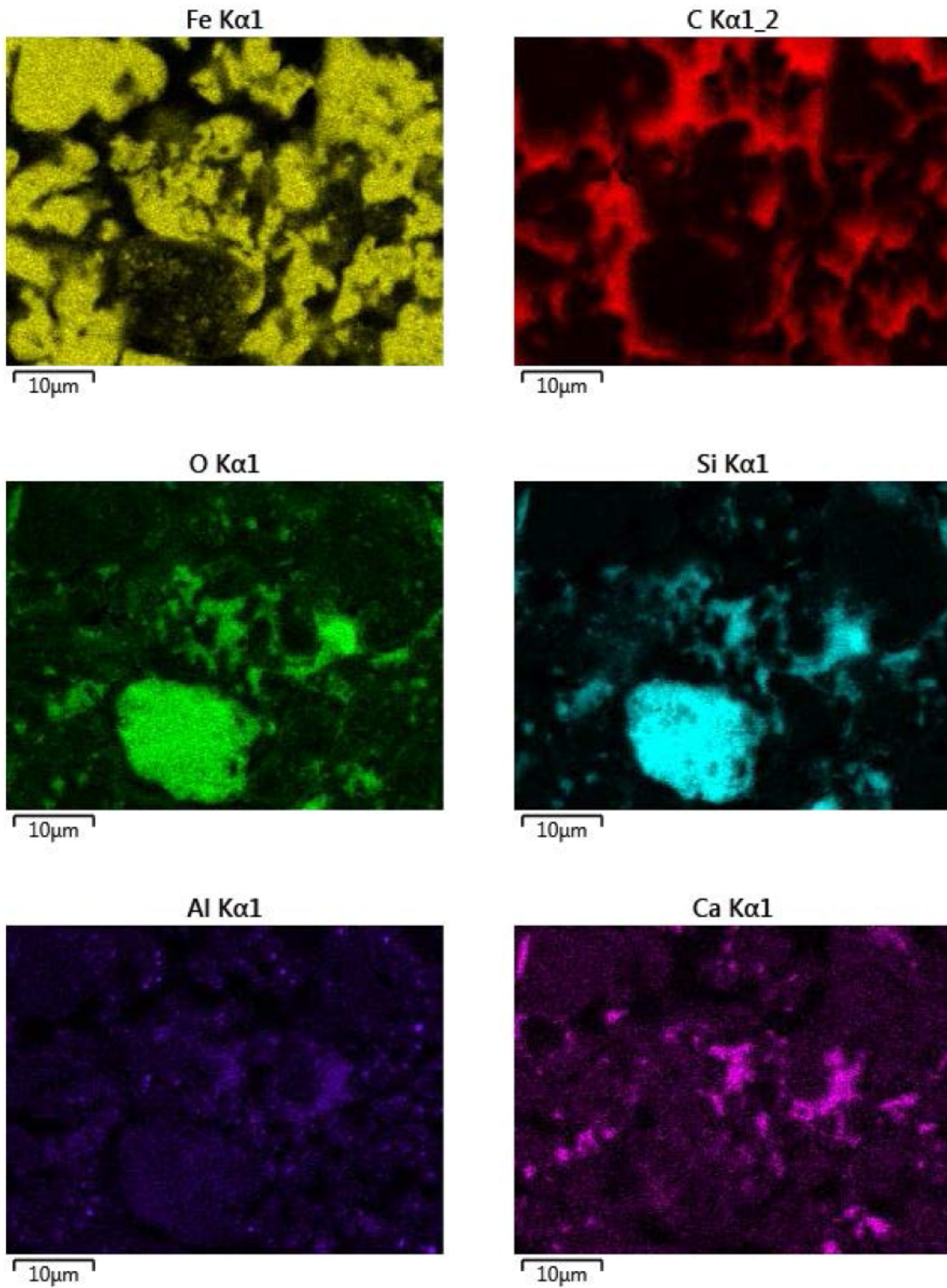


Abbildung 3-45: Nachweise von vertretenen Elementen in der 65-94 Probe

3.6.4 56-63 (Sinter) Probe

In **Abbildung 3-46** ist die Probe DRI 56-63 dargestellt. Diese Probe besitzt einen Reduktionsgrad von 75%. Interessanterweise sind die Phasengrenzen zwischen Gangart und metallischen Phasen in Form einer Geraden ausgebildet. **Abbildung 3-47** zeigt ebenfalls Eiseninseln, die am Rand aus metallischem Eisen bestehen und im Zentrum als Eisenoxide vorliegen. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass es kein Fayalit Vorkommen gibt, da Eisenoxid und Siliziumdioxid räumlich voneinander getrennt sind. In dieser Probe gibt es deckungsgleich Phasen von Kalzium, Sauerstoff und Silizium was auf Kalziumsilikate schließen lässt. Fälschlicherweise wird angezeigt, dass Kohlenstoff enthalten ist, wobei dies nicht der Fall ist. Diese Abweichung ist auf die Bespatterung mit Graphit zurückzuführen. Auch sind einige Kalzium- und Siliziumphasen überschneidend, was auf Kalziumsilikate hinweist.

Aber auch äußerst interessant ist die Position von Magnesium. Sie ist im Bereich der Gangart und zusätzlich im Bereich der Eisenoxide vorzufinden. Typischerweise ist Magnesium und Aluminium in Form von Dolomit $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ vorhanden. Die Stöchiometrie ist jedoch sehr variabel und kann zum Beispiel durch Fe ersetzt werden.[53]

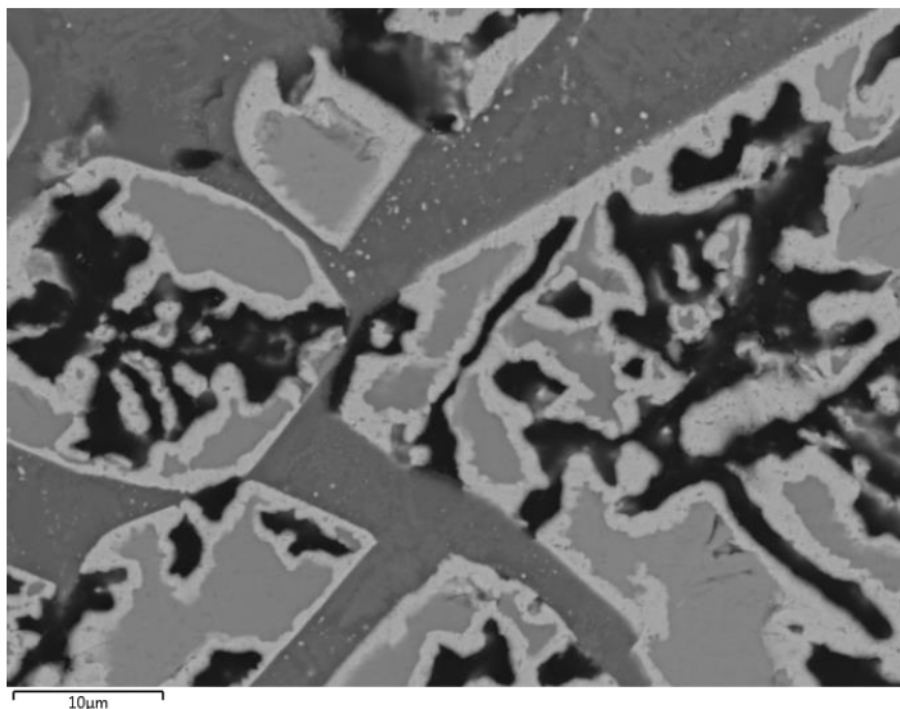
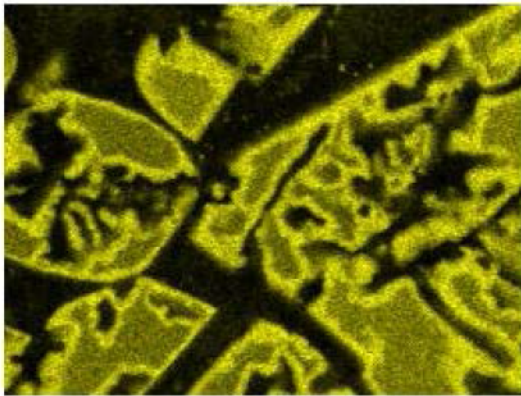


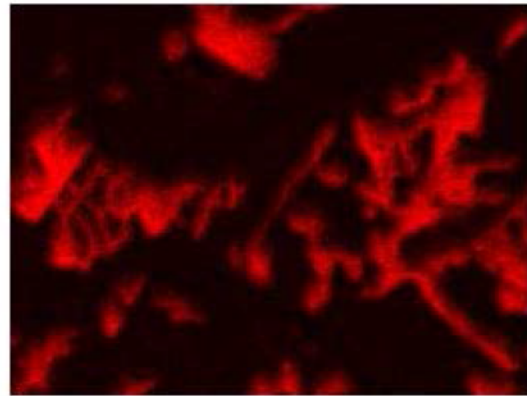
Abbildung 3-46: Mikrostruktur Übersicht DRI 56-63 Probe

Fe K α 1



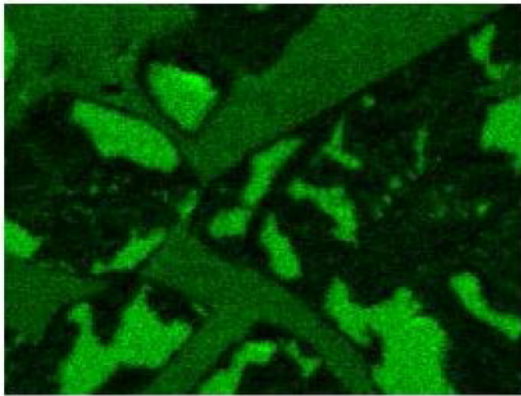
10 μ m

C K α 1_2



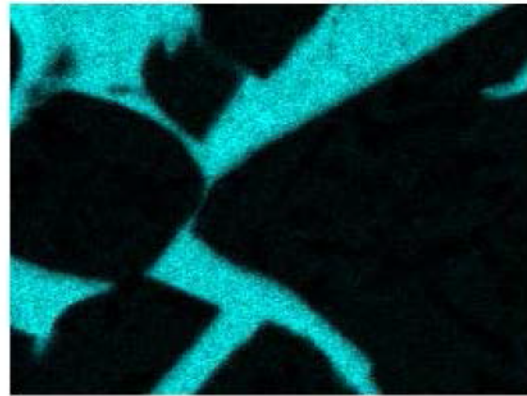
10 μ m

O K α 1



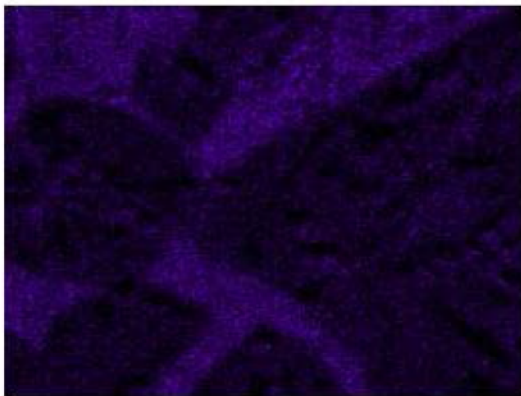
10 μ m

Si K α 1



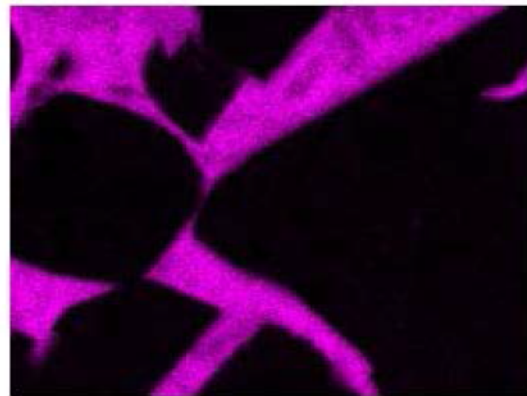
10 μ m

Al K α 1



10 μ m

Ca K α 1



10 μ m

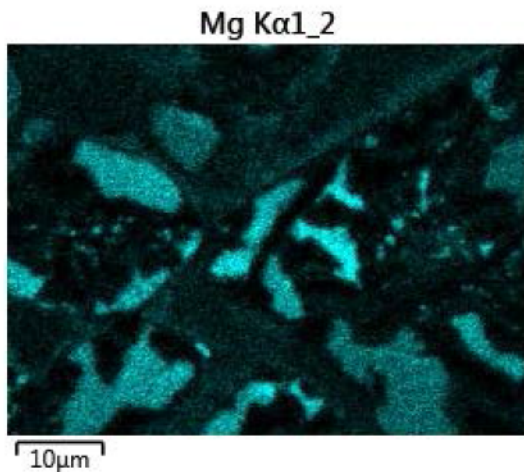


Abbildung 3-47: Nachweis von vertretenen Elementen in der Probe DRI 56-63

3.7 Messergebnisse Erhitzungsmikroskop

Es sind drei unterschiedliche Materialien, siehe **Tabelle 3-6**, dem Erhitzungsversuch unterzogen worden. Jede Probensorte ist mindestens zweimal geprüft worden, manche jedoch öfter, da die Versuche schwer reproduzierbar sind. Ziel war es also, je Probensorte zwei gültige Auswertungen zu erhalten.

Das Probenmaterial lag nur teilweise als Pulver vor. Daher musste das stückige Material mit Mörser und Stößel gemahlen werden. Anschließend wurde das Pulver mit Acteon, als Bindemittel, gebunden und in eine genormte Form gepresst. Dadurch entstehen die geforderten genormten zylindrischen Geometrien der Proben. Die zylindrische Probe wurden anschließend auf einem Keramikplättchen aufgesetzt und auf das Thermoelement des Erhitzungsmikroskop gesteckt. Danach wurde das Thermoelement in die Ofenanlage eingeführt. Der Versuchsaufbau ist in **Abbildung 3-6** illustriert. Die Argonspülung aller Versuche wurde mit 2 l/min definiert. Die Aufheizrate bis 1350°C mit 80°C/min gewählt. Von 1350°C bis 1450°C wurden 50°C/min und über 1450°C mit 10°C/min eingestellt. Das Erhitzungsmikroskop ist bei Temperaturen im Ofenraum, die unter 100°C liegen, unpräzise und daher dürfen angezeigte Werte unter dieser Grenze in der Auswertung nicht verwendet werden.

Zusätzlich sollte bei der Interpretation bedacht werden, dass das Erhitzungsmikroskop bei der Temperaturmessung Ungenauigkeiten im Bereich $\pm 10^\circ\text{C}$ aufweist. Da der Erhitzungsvorgang die Temperatur schnell und stetig erhöht, und dann gleich wieder abkühlt, sollte außerdem berücksichtigt werden, dass das Probenmaterial schon bei niedrigeren

Temperaturen als vom Thermoelement registriert, schmelzen bzw. fließen kann, wenn über einen längeren Zeitraum diese Temperatur konstant gehalten werden würde. Dies ist auf die nötige Schmelzwärme zurückzuführen.

3.7.1 Messergebnisse DRI 69-85 (Rio Tinto Fines)

Die Rio Tinto Proben lagen bereits als feines Pulver vor und konnten mit dem Aceton dadurch sehr gut gebunden werden. Die Erstellung der zylindrischen Prüfkörper ging im Vergleich zu den anderen Proben relativ gut vonstatten.

In **Abbildung 3-48** ist zu sehen, dass es zu Beginn des Aufheizvorganges zunächst einen kleinen Anstieg der Querschnittsfläche auf 103% in Versuch 1 und 104% in Versuch 2 kommt. Dies kann durch die Wärmeausdehnung erklärt werden. Beide Proben weisen ab 735°C dann eine geringe Schrumpfung der Querschnittsfläche auf 94% bei 950°C auf. Dies ist auf den Start des Sintervorgangs zurückzuführen. Bei 1355°C kommt es zu dem Erweichen der Probe und die Querschnittsfläche fällt auf 55% in Versuch 1 und auf 53% in Versuch 2 ab. Die Querschnittsfläche verringert sich dann nur noch gering, bis sie auf 1541°C komplett abschmilzt.

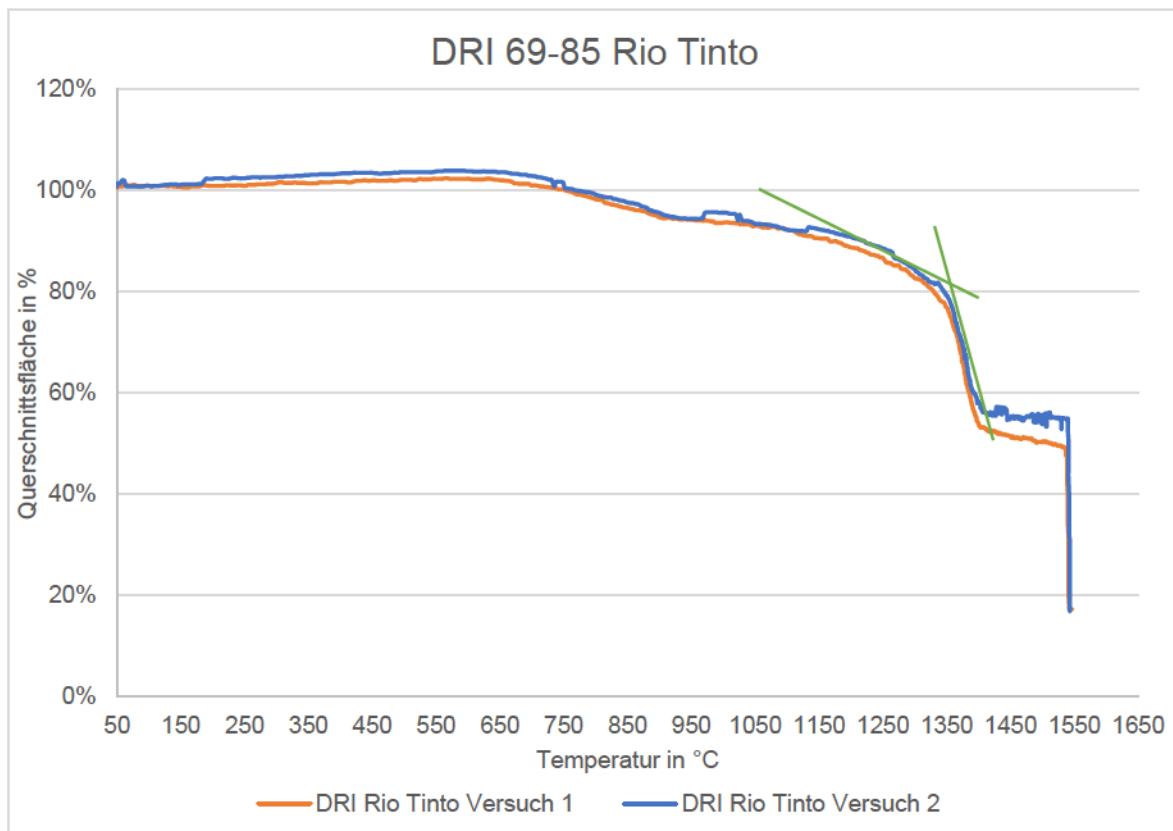


Abbildung 3-48: Ergebnisse Erhitzungsmikroskop DRI 69-85 Rio Tinto Pulver

Abbildung 3-49 zeigt die mittels Kamera aufgenommenen Bilder der Probe 1 über den Erhitzungsvorgang an. Es muss erwähnt werden, dass in Bild A die Temperaturanzeige nicht stimmt, da wie eingangs erwähnt das Thermoelement unter 100°C unpräzise ist. Die richtige Temperatur in Bild A beträgt 25°C. In Bild B ist der schon erwähnte Erweichungspunkt zu erkennen, bei dem die Querschnittsfläche auf 47,1% abgefallen ist. Die Probe formt auf ungefähr 1540°C eine Halbkugel, siehe Bild C und steht kurz vor dem vollständigen Schmelzen. Der Fließpunkt in Bild D ist laut Aufzeichnungen bei 1541°C erreicht.

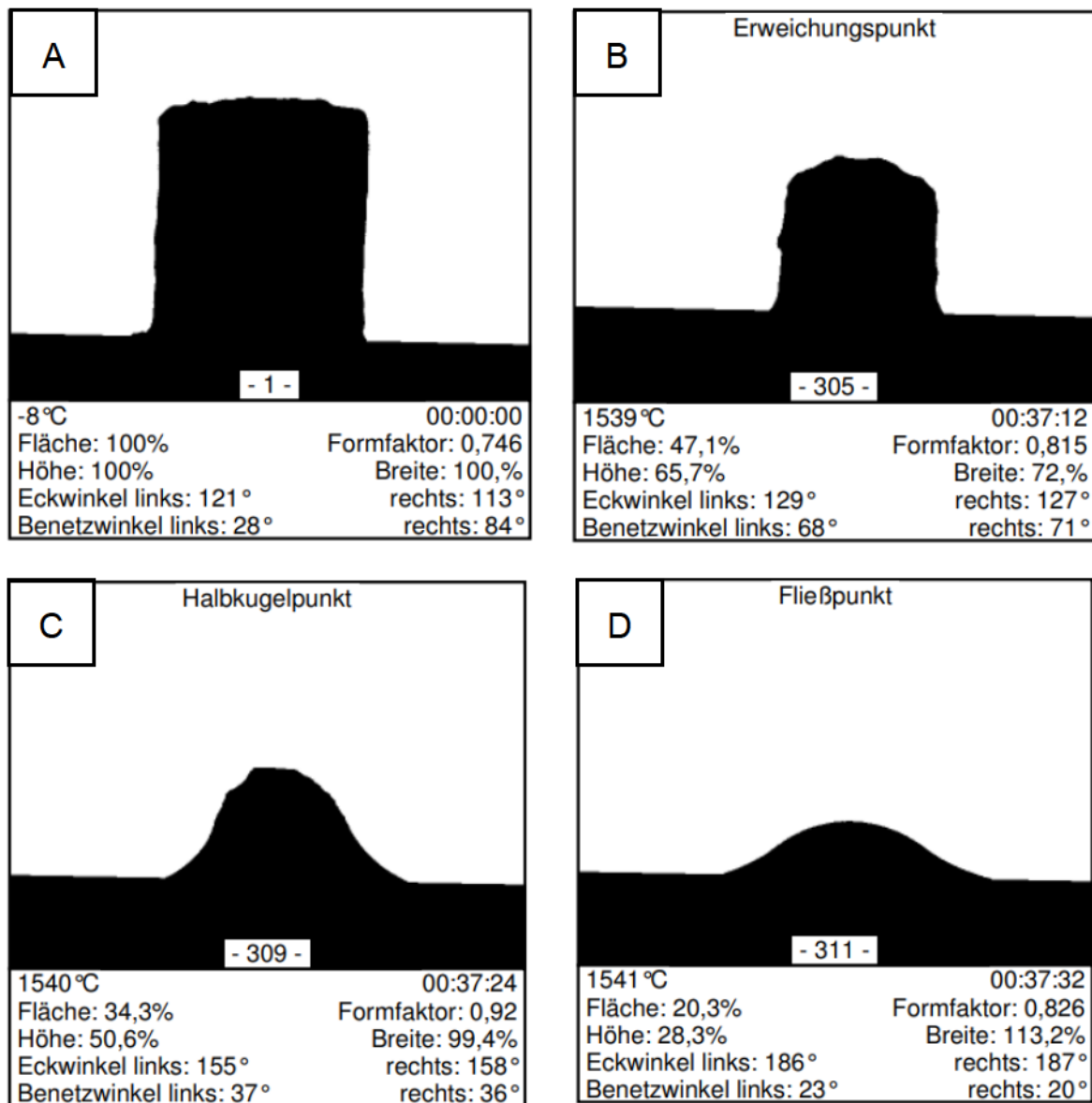


Abbildung 3-49: Visuelle Veränderung des Probenquerschnitts DRI 69-85 Rio Tinto Versuch 1 in Abhängigkeit der Temperatur

Abbildung 3-50 zeigt die zwei Proben im abgekühlten Zustand nach der Untersuchung im Erhitzungsmikroskop. Es ist deutlich sichtbar, dass die Proben aufgeschmolzen sind. Laut

Tabelle 3-1 sind die Rio Tinto Fines sehr hochwertiges DRI mit wenig Gangart. Dazu passen auch die Abbildungen, da keine Schlackenphasen zu erkennen sind. Der Rand der abgeschmolzenen Proben weist bereits leichte Reoxidation auf.

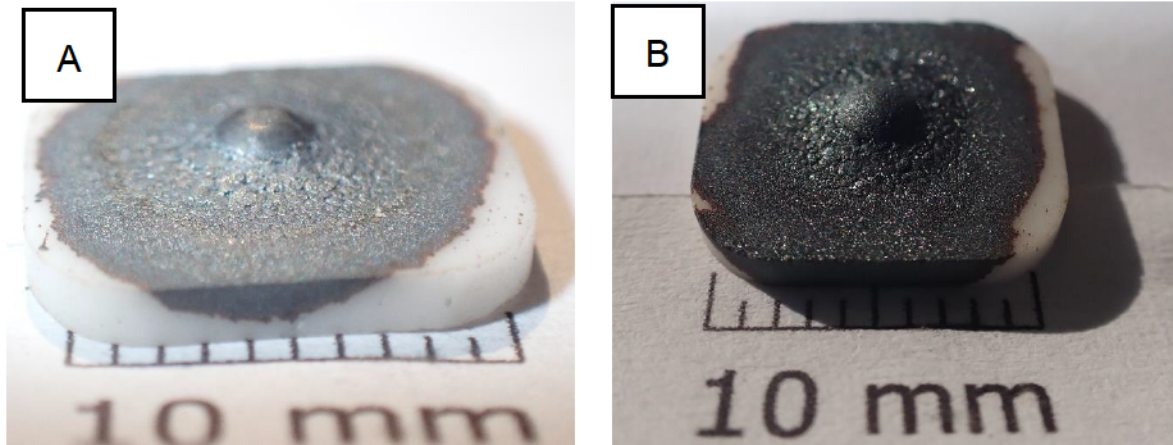


Abbildung 3-50: A.) DRI Rio Tinto Probe 1 nach Aufschmelzprozess; B.) DRI Rio Tinto Probe 2 nach Aufschmelzprozess

3.7.2 Messergebnisse DRI 65-85

Die Herstellung der zylindrischen Prüfkörper verursachte Probleme, da die bindende Wirkung des Acetons schnell schwand und es dadurch zur Beschädigung der Probe in dem Ofenraum kam, teilweise durch Vibrationen und Erschütterungen beim Einführen des Thermoelements und zum anderen durch den Argon Gasstrom.

Aufgrund dessen ist in **Abbildung 3-51** zu sehen, dass der gemessene Verlauf der Querschnittsflächen der zwei Versuche stark abweichen in den Absolutwerten. Probe 2 weist durch den Argonstrom bereits knapp nach Beginn des Aufheizverfahrens eine Formänderung auf, was die anfängliche Querschnittsfläche 84% erklärt. Zu Beginn des Aufheizvorganges kommt es zu einem kleinen Anstieg der Querschnittsfläche auf 102% in Versuch 1 und 86% in Versuch 2. Dies kann durch die Wärmeausdehnung erklärt werden. Beide Proben weisen bei 1050°C eine geringe Schrumpfung der Querschnittsfläche auf 98% der Probe 1 und auf 84% der Probe 2. Dies ist auf den Start des Sintervorganges zurückzuführen. Probe 1 erfährt bei 1362°C das Erweichen der Probe und die Querschnittsfläche fällt auf 56% ab, gefolgt von dem Schmelzvorgang auf 1540°C. Probe 2 hingegen erfährt bei 1368°C das Erweichen der Probe und die Querschnittsfläche fällt von 72% auf 56% ab, gefolgt von dem Schmelzvorgang, welcher seltsamerweise ab 1481°C beginnt. Dies kann mit den Konzentrationsschwankungen des Probenmaterials zusammenhängen.

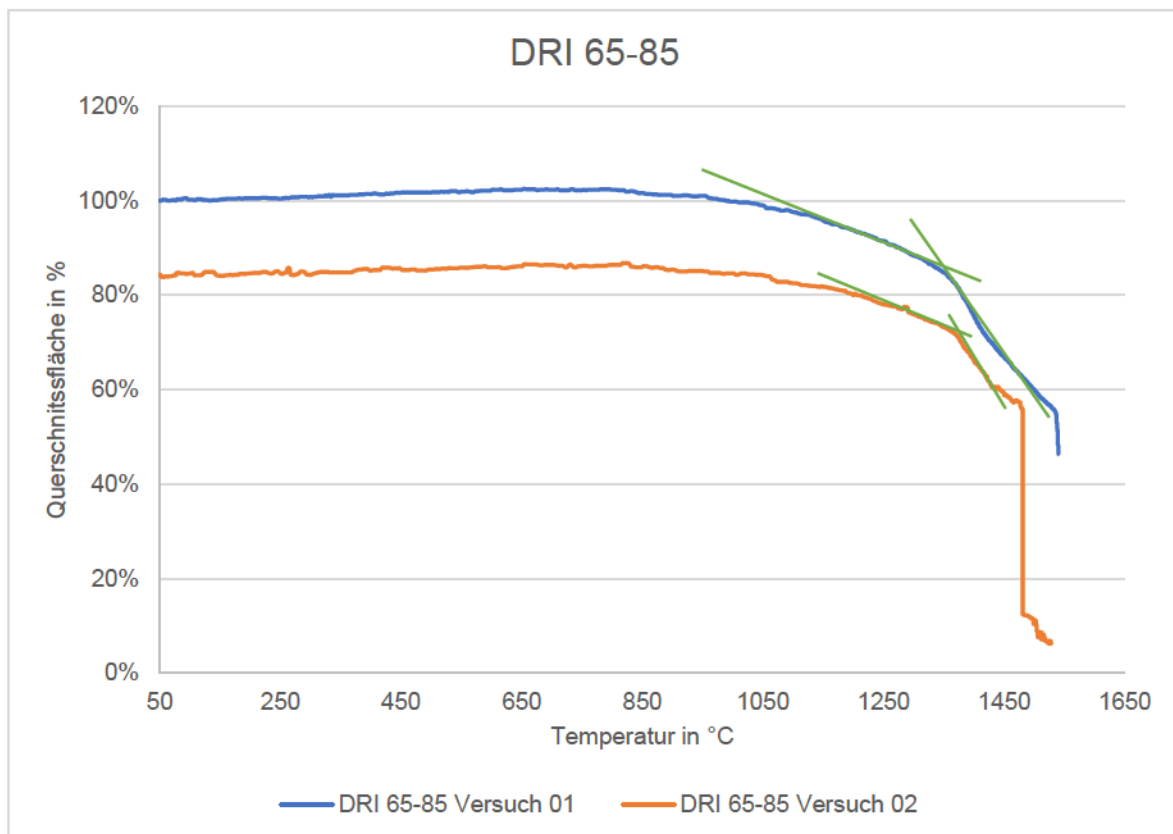


Abbildung 3-51: Ergebnisse Erhitzungsmikroskop DRI 65-85

Abbildung 3-52 zeigt die mittels Kamera aufgenommenen Bilder der Probe 1 über den Erhitzungsvorgang an. Die richtige Temperatur im Bild A beträgt 25°C. In Bild B ist der schon erwähnte Sintervorgang zu erkennen, bei dem die Querschnittsfläche von 102% auf 98% abfällt. Der Erweichungspunkt ist bei 1362°C überschritten, siehe Bild C, die Querschnittsfläche beträgt hier 81%. Der Schmelzvorgang in Bild D beginnt laut Thermoelement bei 1540°C. Um ein Fließen der Probe über die Kanten der Keramikplättchen in den Ofenraum zu vermeiden, sind die DRI 65-85 Proben nicht mehr vollständig abgeschmolzen.

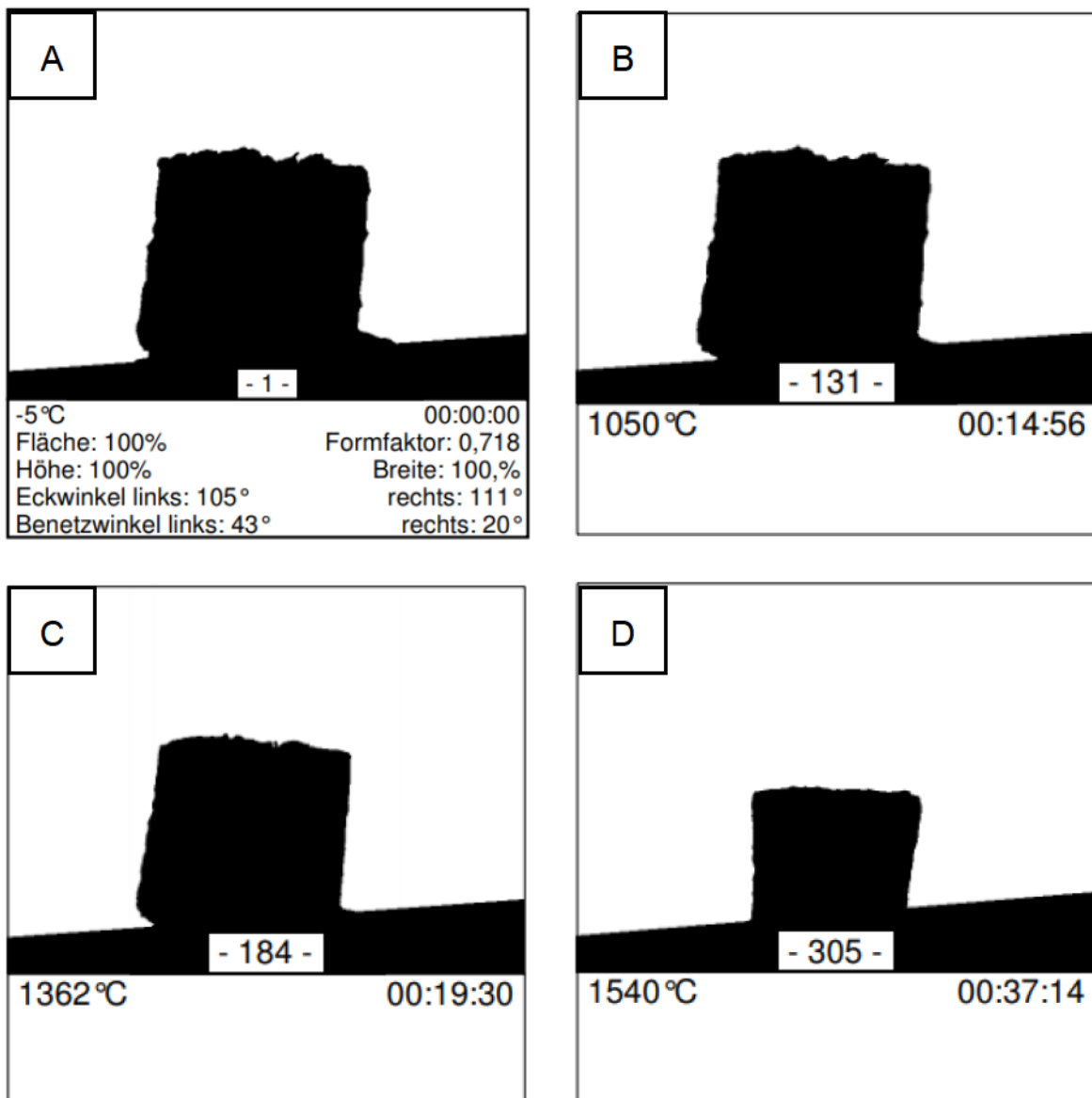


Abbildung 3-52: Visuelle Veränderung des Probenquerschnitts DRI 65-85 Versuch 1 in Abhängigkeit der Temperatur

Abbildung 3-53 zeigt die zwei Proben im abgekühlten Zustand nach der Untersuchung im Erhitzungsmikroskop. Beide zeigen, dass die Proben nicht vollständig aufgeschmolzen sind. Durch das unvollständige Aufschmelzen können daher nur schwer Vermutungen über eventuelle Schlackenphasen gemacht werden, da diese einen prozentual sehr kleinen Massenanteil ausmachen und Großteils vom Sinterstück im Zentrum verdeckt sind. Es ist jedoch ersichtlich, dass ein Teil des Materials geschmolzen ist, da sich eine flache Phase am Keramikplättchen bildet. Mit höheren Temperaturen oder einer längeren Haltedauer auf einer hohen Temperatur können sicherlich schärfere Trennungen sichtbar sein.

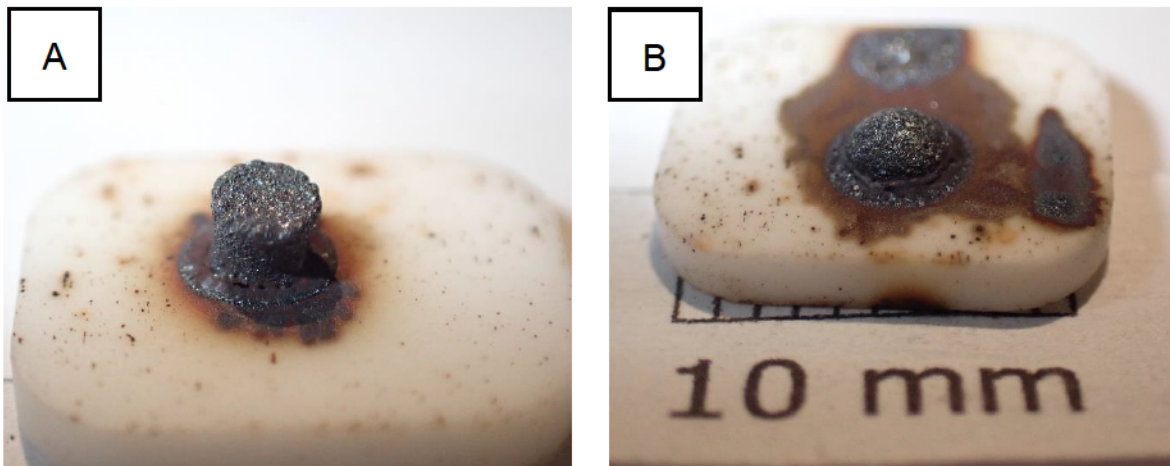


Abbildung 3-53: a.) DRI 65-85 Probe 1 nach Aufschmelzprozess; b.) DRI 65-85 Probe 2 nach Aufschmelzprozess

3.7.3 Messergebnisse DRI 65-C1

Die Herstellung der zylindrischen Prüfkörper verursachte ebenfalls Probleme, da die bindende Wirkung des Acetons schnell schwand und es dadurch zur Beschädigung der Probe in dem Ofenraum kam, wieder aus selbigen Gründen wie in Kapitel 3.7.2.

Durch die schlechte Reproduzierbarkeit ist in **Abbildung 3-54** zu sehen, dass die Funktionen der zwei Versuche stark voneinander abweichen. Probe 2 erfährt durch den Argonstrom knapp nach Beginn des Aufheizverfahrens eine Beschädigung, was die anfängliche Querschnittsfläche 94% erklärt. Am Anfang des Versuchszyklus kommt es zu einem kleinen Anstieg der Querschnittsfläche auf maximal 103% bei 830°C in Versuch 1 und 97% in Versuch 2 bei 851°C. Dies kann durch die Wärmeausdehnung erklärt werden. Beide Proben weisen bei 1050°C den Anfang einer Schrumpfung der Querschnittsfläche auf. Probe 1 verringert diese von 100% auf 1050°C zu 81% auf 1359°C. Probe 2 verringert diese von 92% auf 1050°C zu 72% auf 1361°C. Dies ist auf den Start des Sintervorgangs zurückzuführen. Probe 1 erfährt bei 1362°C das Erweichen der Probe und die Querschnittsfläche fällt auf 56% ab, gefolgt von dem Schmelzvorgang bei 1547°C. Probe 2 hingegen erfährt bei 1368°C das Erweichen der Probe und die Querschnittsfläche fällt von 72% auf 50% ab, gefolgt von dem Schmelzvorgang, welcher bei 1549°C beginnt. Interessant ist der direkte Vergleich mit DRI 65-85 aus Kapitel 3.7.2.. DRI 65-C1 enthält 1,94% Kohlenstoff und daher werden laut Fe-C Diagramm andere Schmelzcharakteristiken erwartet als bei reinem Eisen. Jedoch zeigen die Untersuchungen, dass das 65-C1 Material ebenfalls auf Temperaturen nahe Schmelzpunkt Reineisen abschmilzt. Dies lässt vermuten, dass der Eisenoxidanteil in der Probe so hoch ist, dass der gesamte Kohlenstoff durch die

Reduktionsreaktion verbraucht wird und sich die 65-C1 Probe auf hohen Temperaturen genauso wie die kohlenstofffreien Proben verhält. Einziger Erweichungspunkt der 65-C1 Proben findet vor jenen der DRI 65-85 statt.

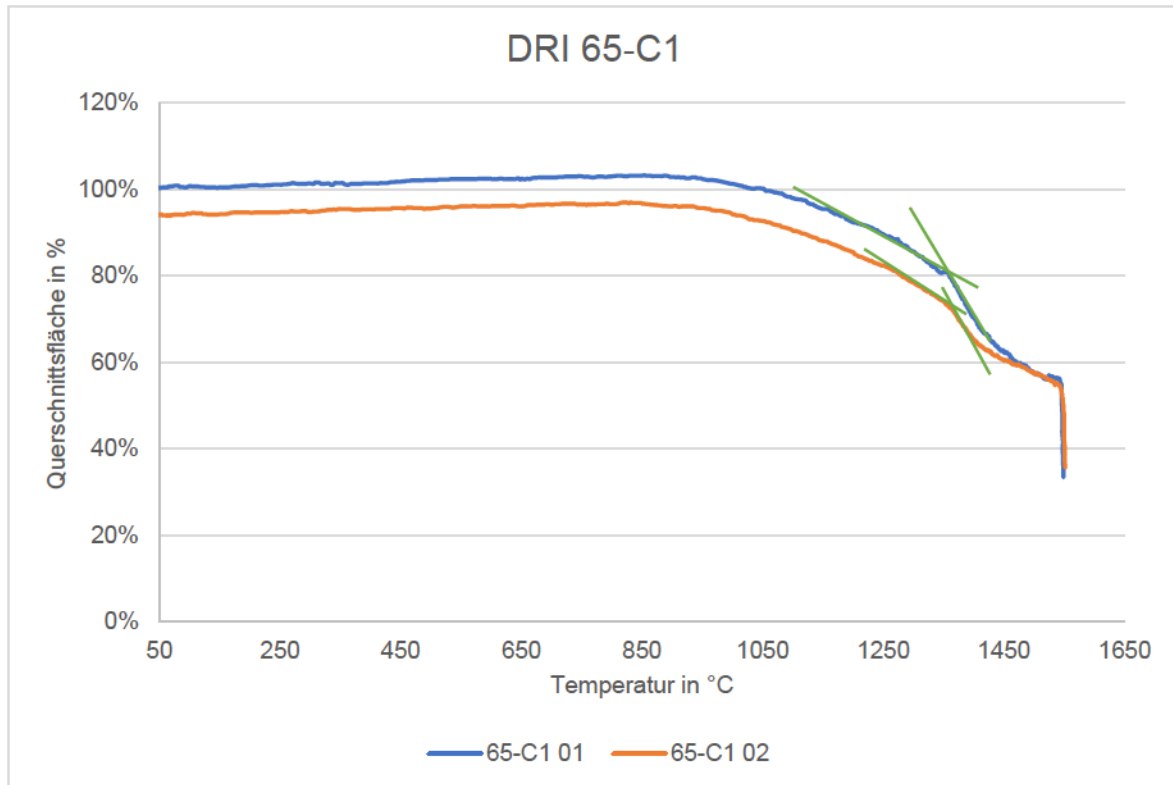


Abbildung 3-54: Ergebnisse Erhitzungsmikroskop DRI 65-C1

Abbildung 3-55 zeigt die mittels Kamera aufgenommenen Bilder der Probe 2 über den Erhitzungsvorgang an. Die richtige Temperatur in Bild A beträgt 25°C. Bild B zeigt den Sintervorgang nur dezent an, da die Querschnittsfläche lediglich von 97% auf 92% abfällt. Der Sintervorgang ist bei 1410°C so weit fortgeschritten, dass die Querschnittsfläche auf 67% sinkt. Der Schmelzvorgang beginnt bei 1540°C laut Thermoelement. Um ein Fließen der Probe über die Kanten der Keramikplättchen in den Ofenraum zu vermeiden, sind die 65-C1 Proben nicht vollständig abgeschmolzen, sondern bei 1549°C ist der Versuch abgebrochen worden.

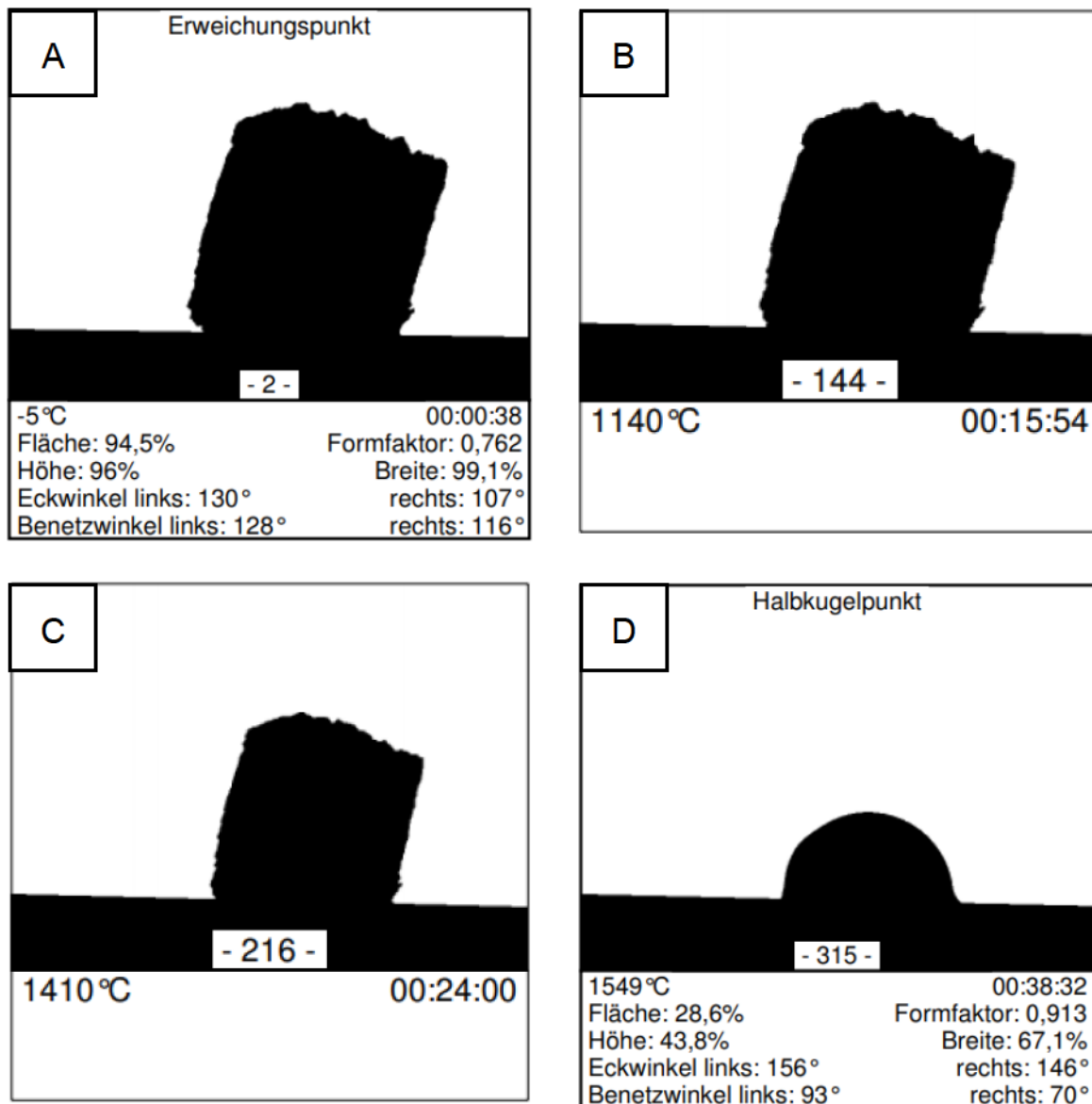


Abbildung 3-55: Visuelle Veränderung des Probenquerschnitts DRI 65-C1 Versuch 2 in Abhängigkeit der Temperatur

Abbildung 3-55 zeigt die zwei Proben im abgekühlten Zustand nach der Untersuchung im Erhitzungsmikroskop. Beide sind nicht vollständig aufgeschmolzen und es hat kein Fließen stattgefunden. In Bild A ist jedoch zu erkennen, dass sich eine niederschmelzende Schlackenphase rund um die Teilgeschmolzene Probe gebildet hat. Die Farbe lässt auf Kalziumsilikate schließen. Durch den Kohlenstoff fand eine Reduktion der Eisenoxide statt, wodurch es zur Bildung von Reineisenphasen kam, ohne vollständigem Aufschmelzen. Probe 2 ist durch die Entnahme der Keramikplättchen aus dem Ofenraum von der Platte gefallen, ohne mechanische Kräfte aufzubringen. Daher ist die gebildete Halbkugel nochmals in **Abbildung 3-57** angezeigt. Die Bilder zeigen auf, dass es niederschmelzende Schlacken gibt,

die rundherum um die Eisenkugel vorliegen. Die Eisenkugel selbst ist zum Teil gesintert und am unteren Teil (Kontakt mit Keramikplatte) aufgrund der höheren Temperatur komplett geschmolzen.

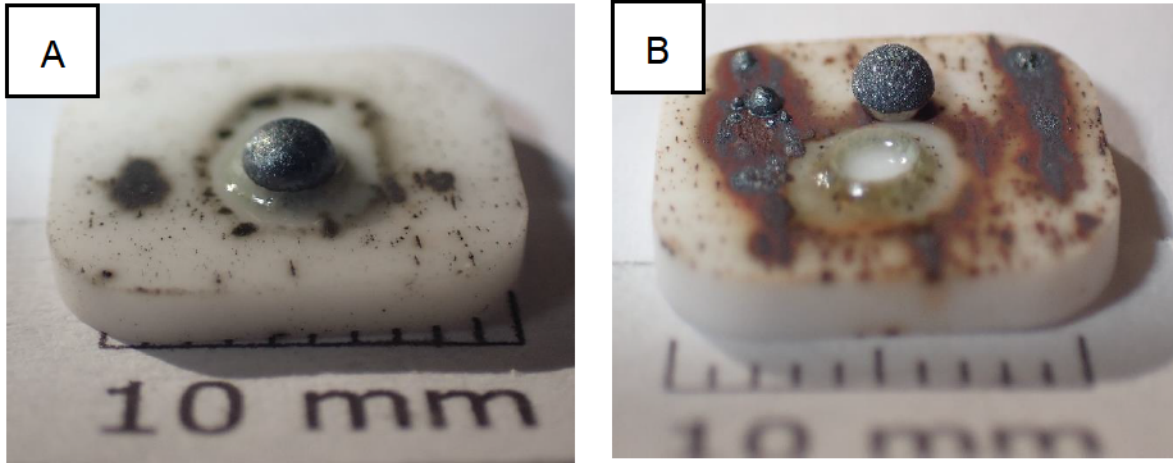


Abbildung 3-56: A.) DRI 65-C1 Probe 1 nach Aufschmelzprozess; B.) DRI 65-C1 Probe 2 nach Aufschmelzprozess



Abbildung 3-57: 65-C1 Probe 2 Reineisenhalbkugel mit Gangart am Boden

3.8 Messergebnisse HTLSCM

Da das HTLSCM ausschließlich Videos aufzeichnet, wurden in die Auswertung der Masterarbeit lediglich Bildausschnitte inkludiert. Die Aufzeichnungsbeginn des HTLSCM beginnt in den meisten Fällen erst ab rund 1000°C. Die Ofentemperatur ist gegenüber der Proben temperatur leicht erhöht. Mittels Kalibrierung wurde die Temperatur angepasst. Die in den folgenden HTLSCM Bildern im linken oberen Eck angegebene Temperaturen entsprechen der Ofenraumtemperatur. Die im Text verwendeten Temperaturen entsprechen den bereits korrigierten Werten. Die Aufheizrate betrug von Raumtemperatur bis 150°C 40 K/min und danach 60 K/min.

3.8.1 Messergebnisse DRI 65-85

In **Abbildung 3-58** sind Aufnahmen auf den Temperaturen 1174°C, 1254°C und 1481°C zu sehen. Zwischen Bild A und Bild B ist an manchen Stellen eine thermische Zersetzung zu beobachten, die im Video noch besser erkennbar ist als auf lediglich zwei Bildern. Erkennbar ist die thermische Zersetzung daran, dass graue Phasen also Eisenoxidphasen in helle reine Eisenphasen transformieren. Interessanterweise laufen diese Mechanismen bei den dispersen verteilten Eisenoxidphasen der Probe nicht simultan ab, sondern zu unterschiedlichen Zeitpunkten. Essenziell ist auch die Beobachtung der Schlackenbildung. In einer schwarzen Phase, also der Gangart kommt es offenbar im Temperaturbereich zwischen 1100°C und 1200°C zu einer starken Reaktion, was auf die Bildung einer flüssigen Schlackenphase hindeutet. Auch die Schlackenphasen schmelzen nicht simultan ab, sondern inkrementell, was auf die Temperatur- und Konzentrationsgradienten zurückzuführen ist. Die FactSage8.0 Berechnung in Kapitel 3.3.1 berechnet ebenfalls eine Schlackenphasenbildung für diesen Temperaturbereich. In Bild C bei 1480,6°C kann beobachtet werden, wie der Wüstit (dunkle Phasen) zusammenwächst und Netzwerke bildet.



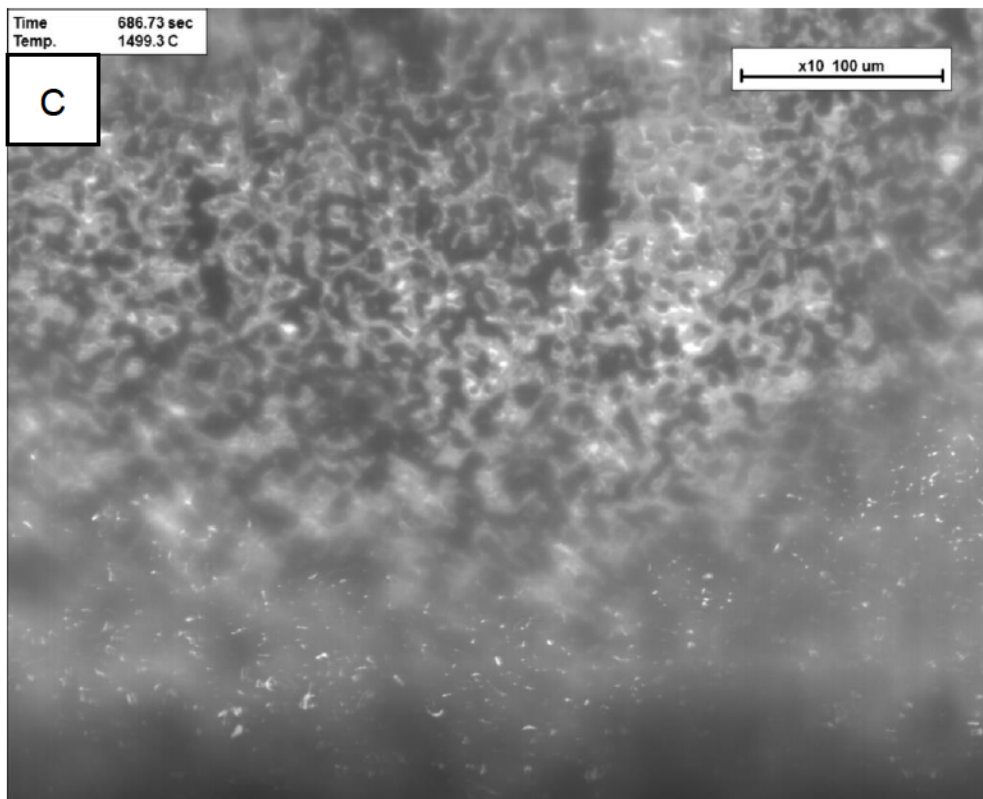
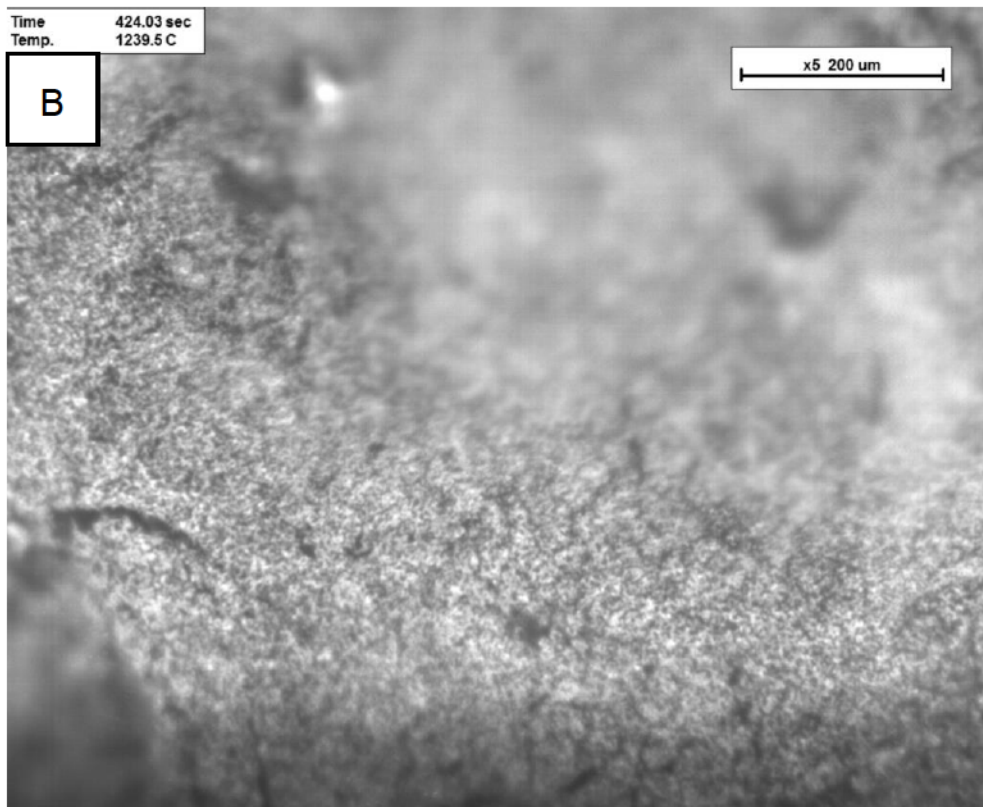


Abbildung 3-58: Bilderreihe des Aufheizvorgang von DRI 65-85 auf 1481°C

Die thermische Zersetzung, die aufgetreten ist, kann in der abgekühlten HTLSCM Probe **Abbildung 3-59** nicht nachgewiesen werden. Da nicht vollständig aufgeschmolzen wurde, ist die Probengeometrie weitgehend intakt geblieben. Die Schlacken- und Wüstitphasen sind weitgehend zusammengewachsen und bilden nun große schwarze Gebiete, während die Eisenphasen noch gesintert vorliegen.

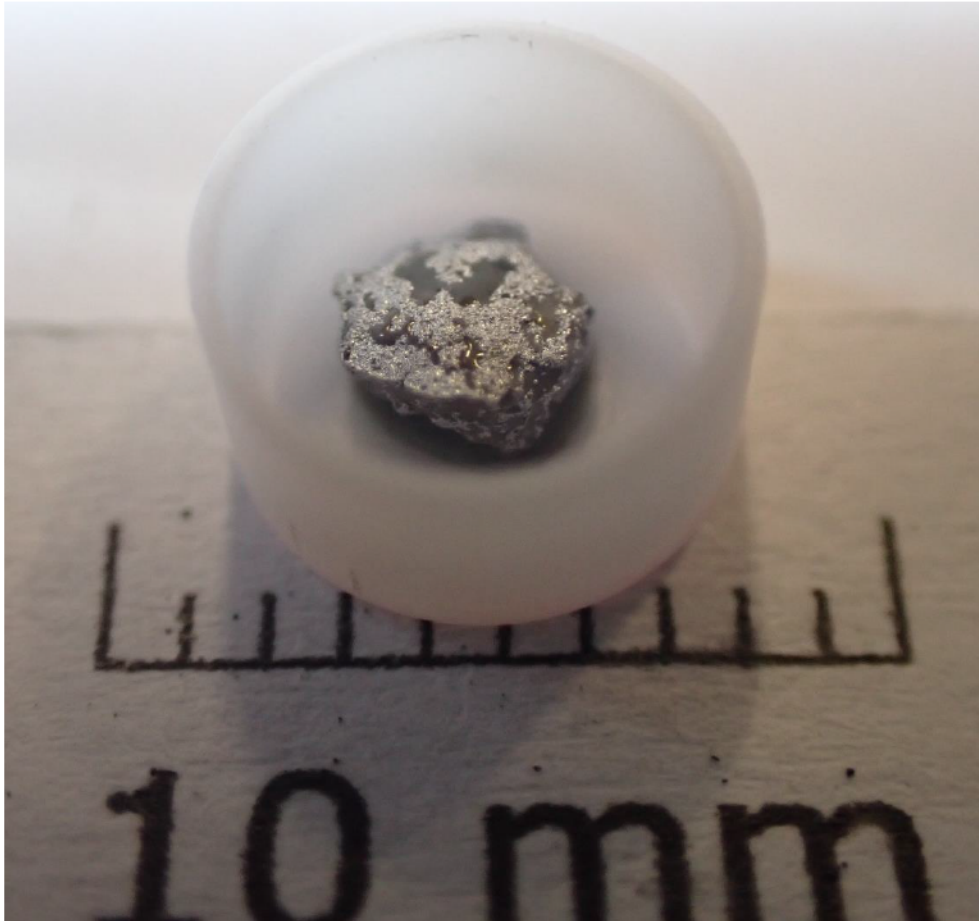
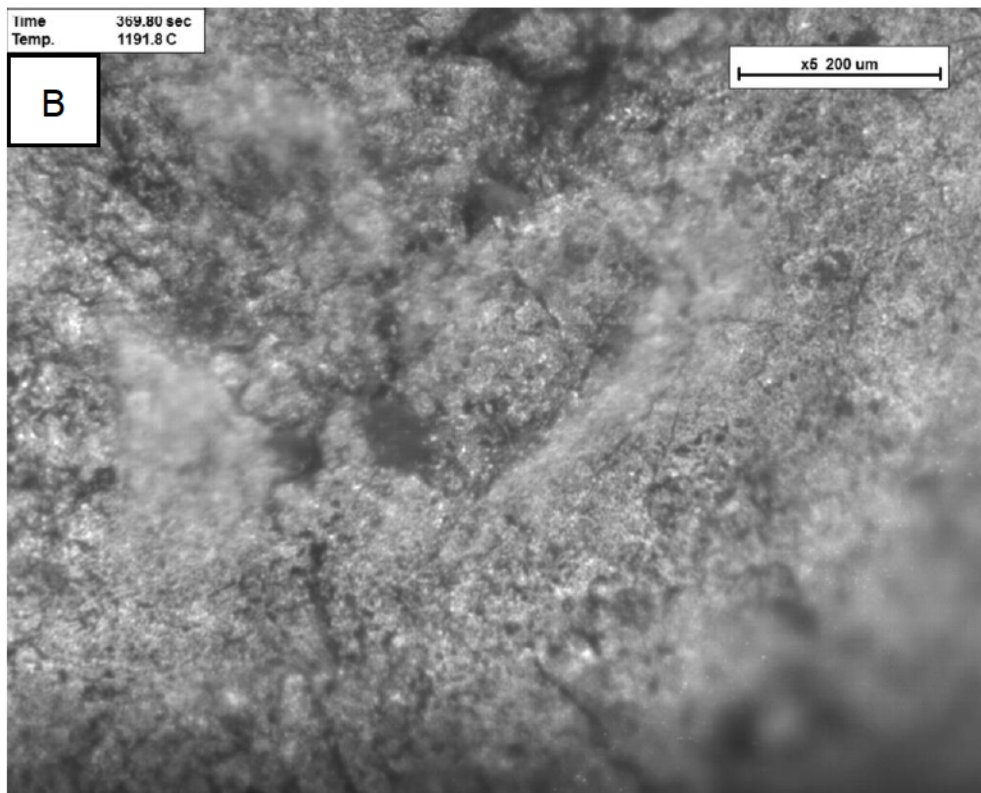
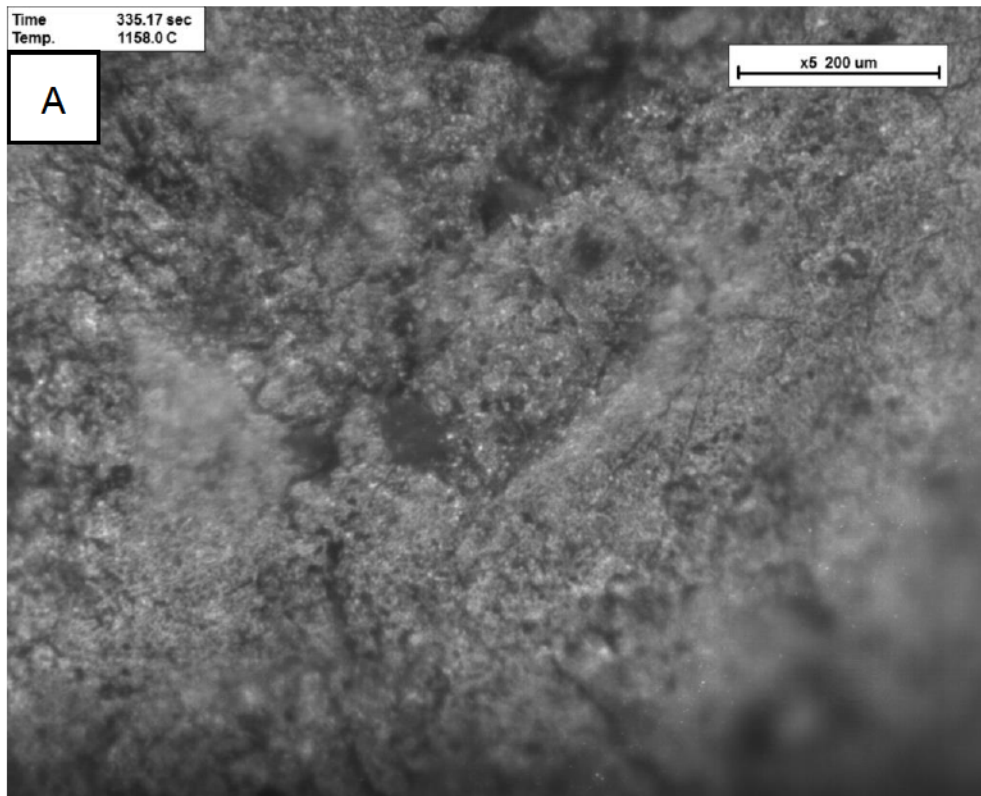


Abbildung 3-59: DRI 65-85 Probe nach HTLSCM

3.8.2 Messergebnisse DRI 65-94

In **Abbildung 3-60** sind Aufnahmen auf den Temperaturen 1181°C, 1211°C, 1487°C und 1491°C zu sehen. Schon die FactSage8.0 Simulation und die DTA DSC Analyse aus Kapitel 3.3.6 und Kapitel 3.4.10 haben gezeigt, dass es ab 1100°C zu einer Reaktion der Gangart in Schlackenphasen kommt. Die weißen Stellen sind reine Eisenphasen, während die grauen Phasen die Eisenoxidphasen darstellen und die schwarzen Phasen die Gangart. Dies kann aus den REM Kapitel 3.6.3 und Lichtmikroskop Kapitel 3.5.2 abgeleitet werden. Bild C und Bild D auf 1487°C bzw. 1491°C zeigen, wie der Wüstit und die Gangart zu jeweils eigenen größeren Phasen zusammenwachsen.



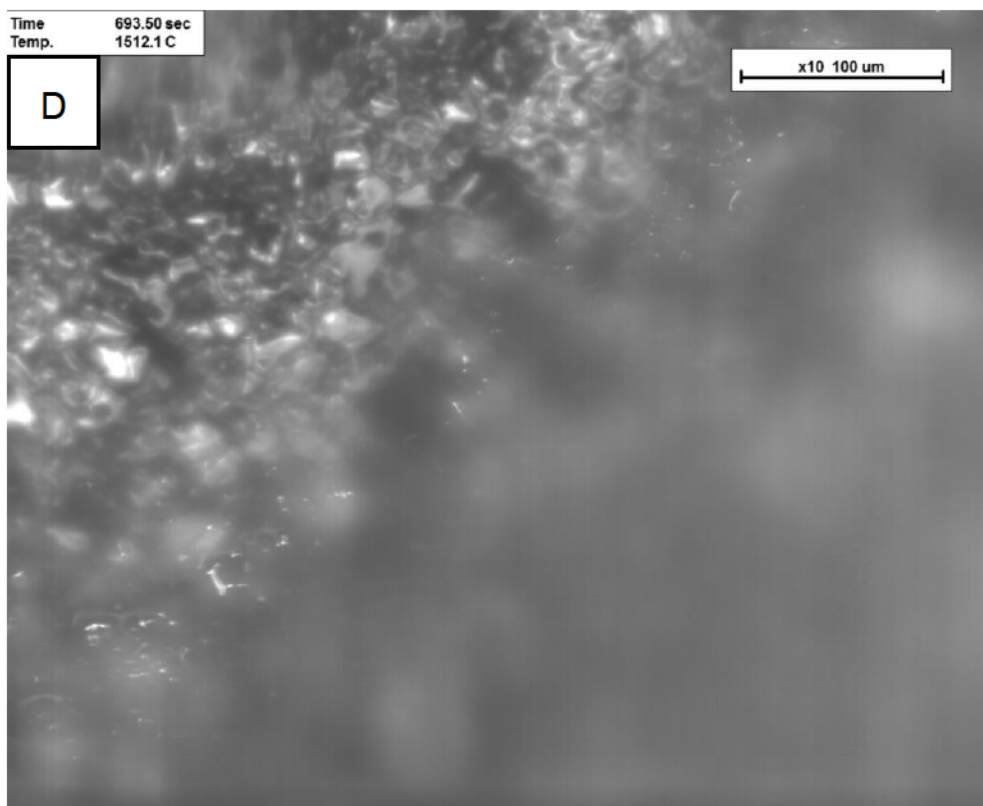
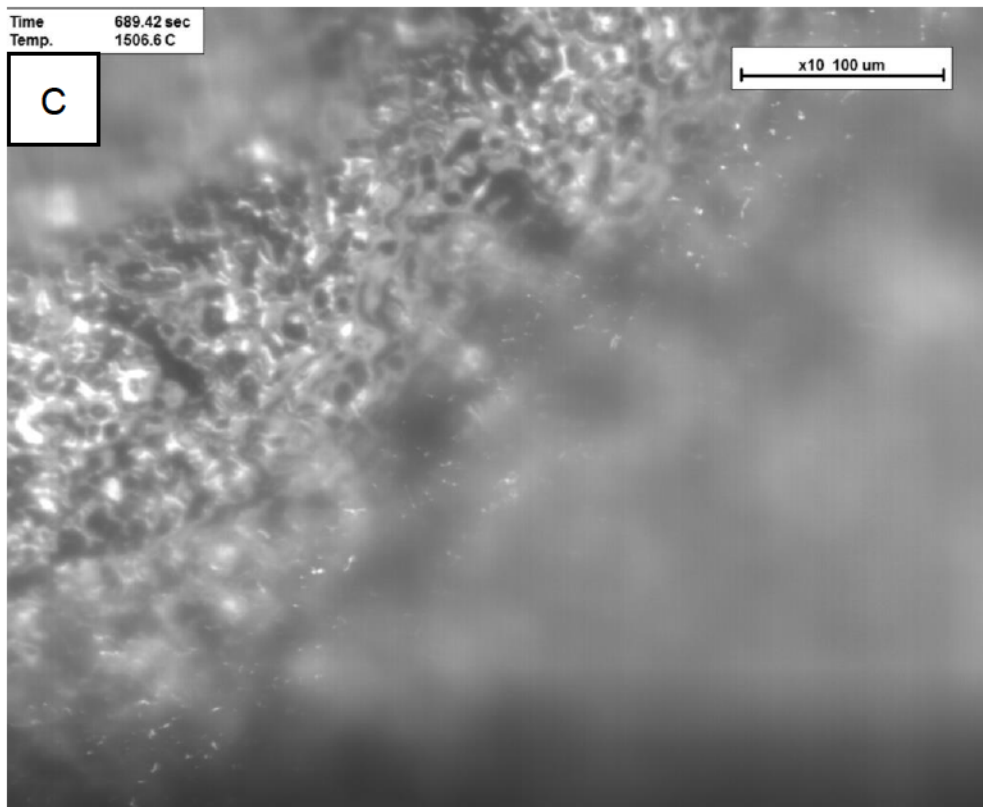


Abbildung 3-60: Bilderreihe des Aufheizvorgang von DRI 65-94 auf 1494°C

Abbildung 3-61 zeigt die nicht vollständig abgeschmolzene Probe dar. Die Oberfläche ist metallisch glänzend, aber auch hellbeige bzw. schon fast durchsichtig, was auf Schlackenphasen hindeutet.

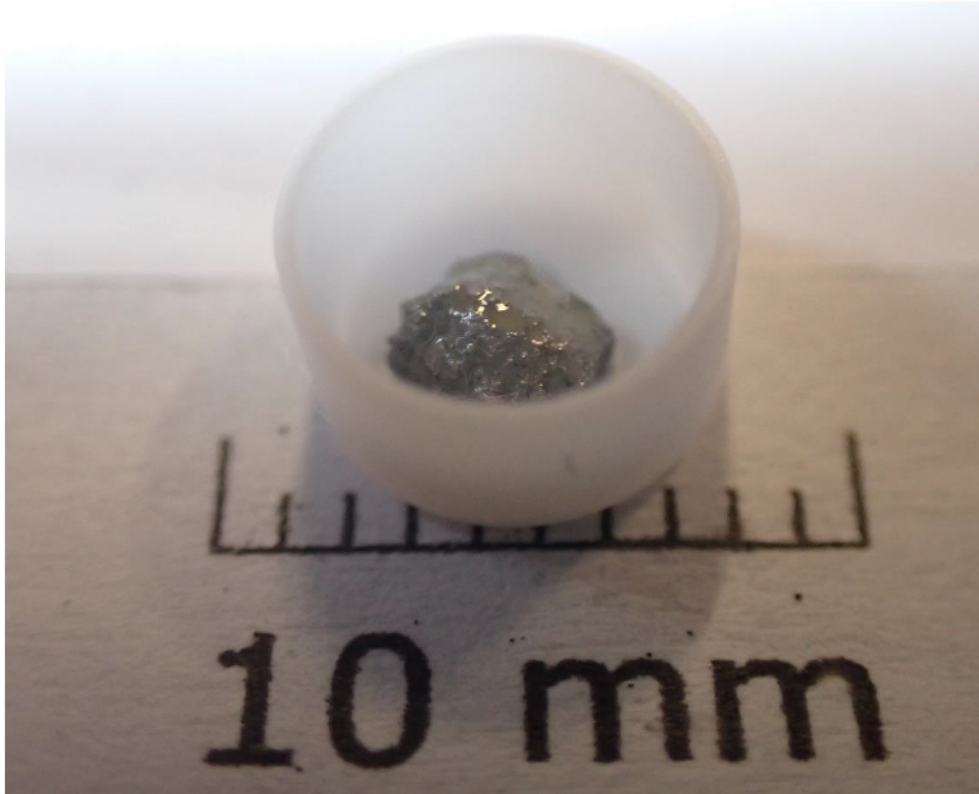
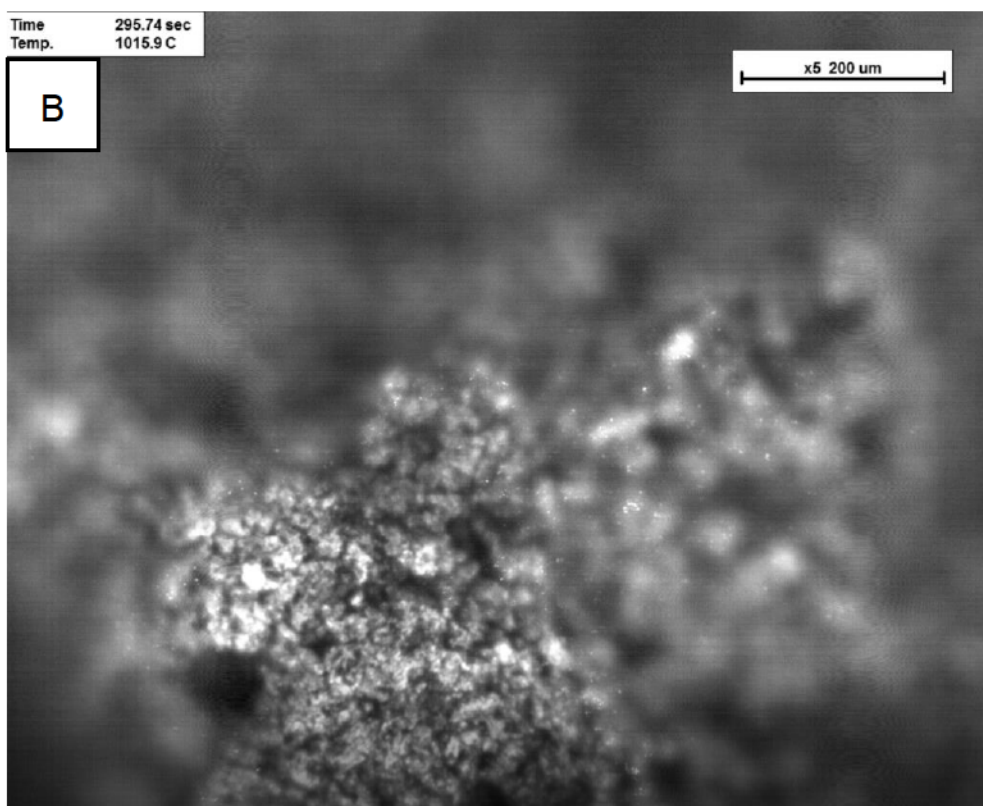
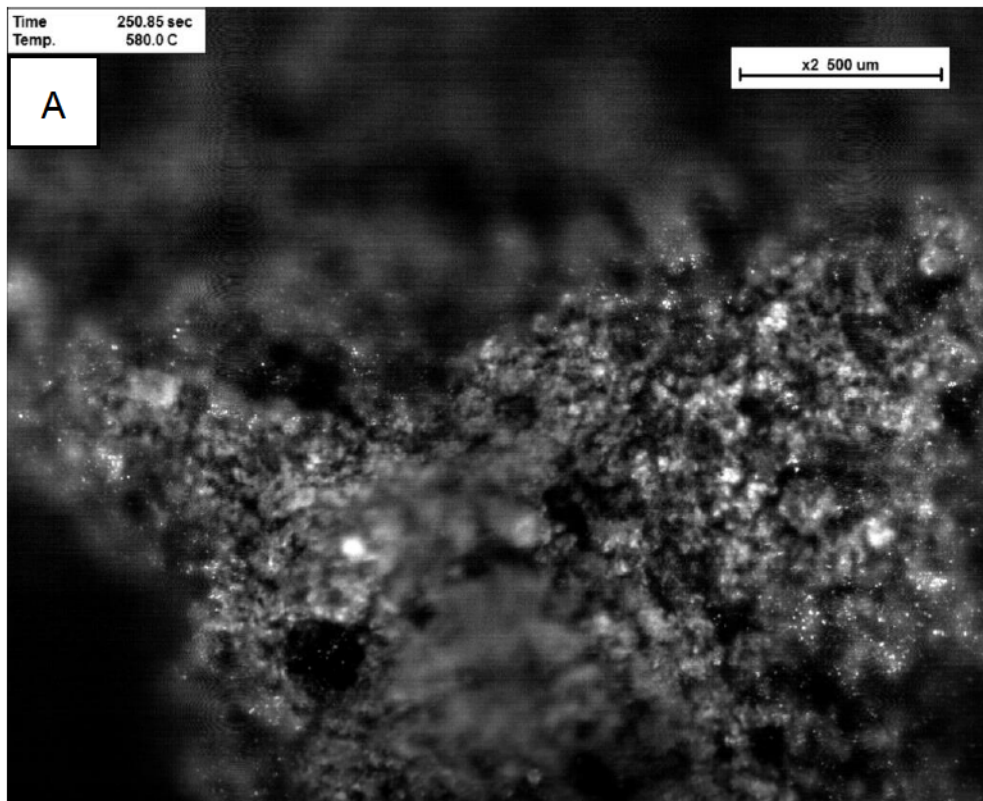
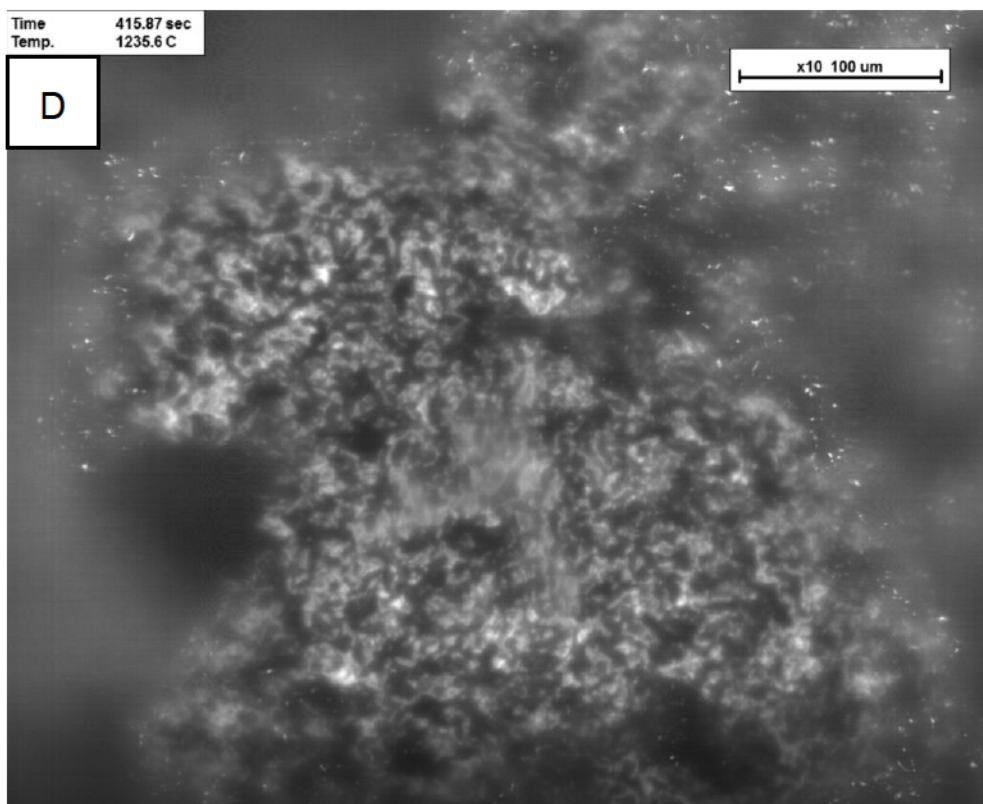
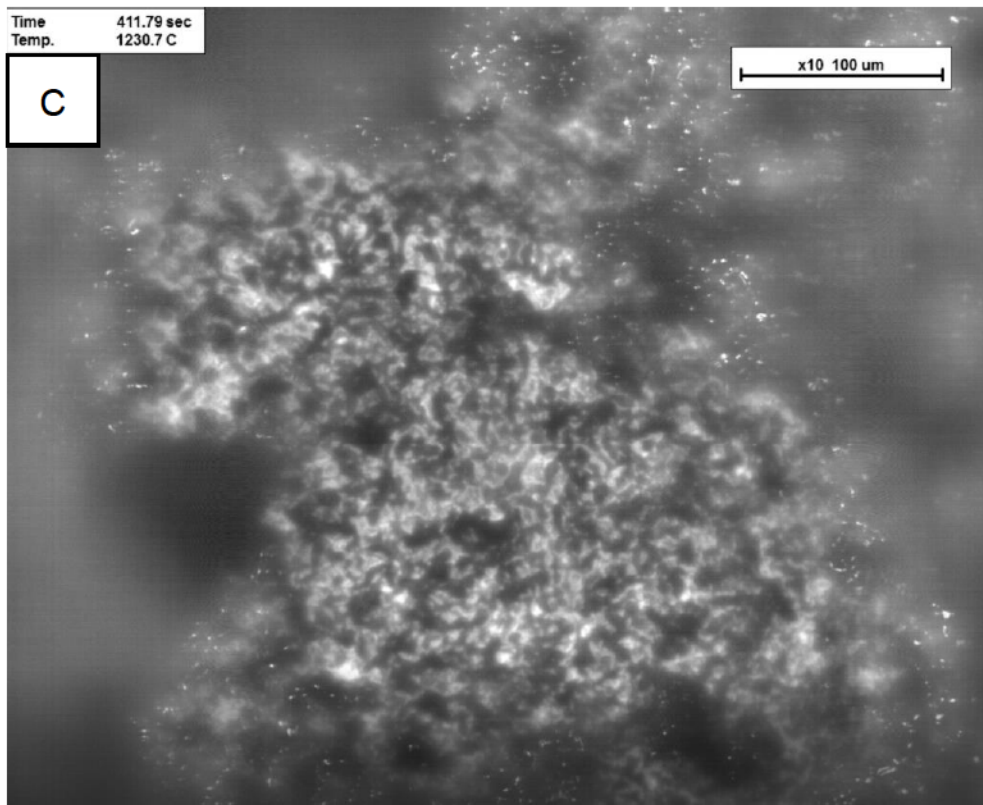


Abbildung 3-61: Erhitzte DRI 65-94 Probe nach HTLSCM

3.8.3 Messergebnisse DRI 65-C1

Die Auswertung bzw. Interpretation der DRI Probe mit 1,94% Kohlenstoff erweist sich als schwieriger, da ab 500°C die Reduktionsreaktion des Kohlenstoffs mit Eisenoxidphasen beginnt. Dadurch verliert die Probe Kohlenstoff und Sauerstoff, was wiederum die chemische Zusammensetzung verändert. Die korrigierten Temperaturen liegen chronologisch geordnet nach **Abbildung 3-62** bei 625°C, 1050°C, 1235°C, 1251°C und 1465°C vor. In der Bilderreihe ist zwischen Bild A und B zu erkennen, dass der Anteil an weißen Phasen zunimmt, was auf eine Reduktion hindeutet. Zwischen dem dritten und vierten Bild ist zu erkennen, dass die Fläche an dunklen Phasen zunehmen, bzw. dass es im Bereich 1200°C zu gewissen Mechanismen der Schlackenbildung kommt. Schon die DTA DSC Analyse Kapitel 3.4.10 und der Erhitzungsmikroskopversuch Kapitel 3.7.3 haben gezeigt, dass in genau diesem Temperaturbereich eine Schlackenbildung entsteht. Das fünfte Bild zeigt außerdem wieder, dass durch das Sintern und Erweichen die Probe komprimiert und die verschiedenen Phasen agglomerieren.





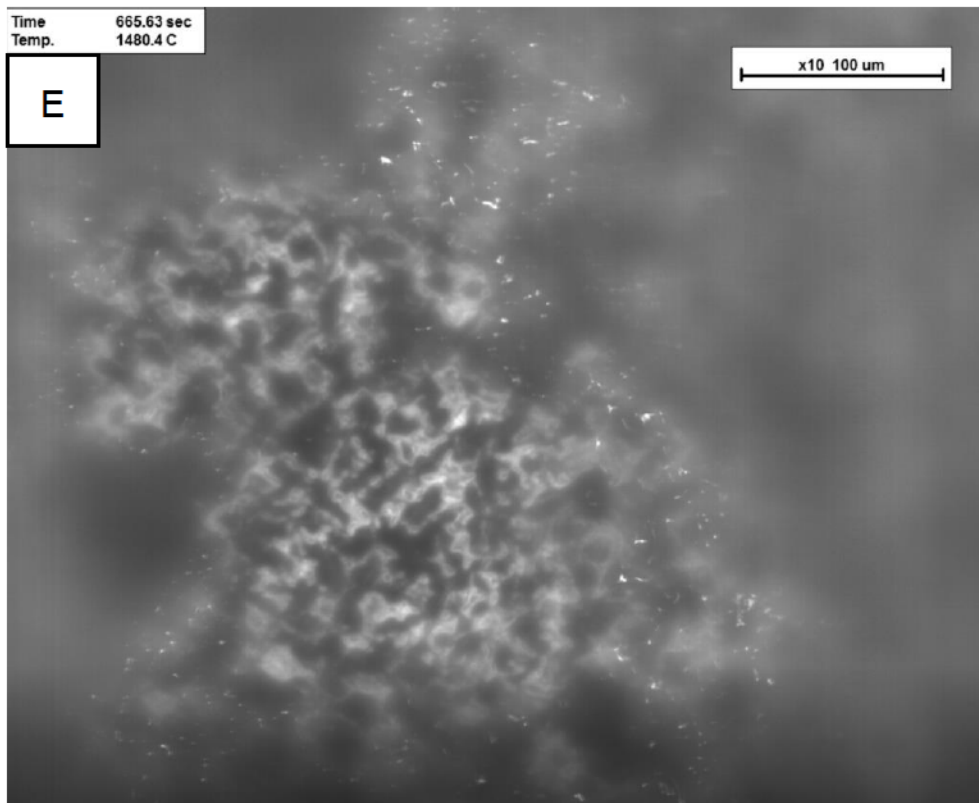


Abbildung 3-62: Bilderreihe des Aufheizvorgang von DRI 65-C1 auf 1465°C

Abbildung 3-63 zeigt die ausreduzierte Probe direkt nach Abkühlung und Entnahme aus dem HTLSCM. Die Oberfläche glänzt stark metallisch, was ein optischer Hinweis für die Reduktionsreaktionen des Kohlenstoffs ist. Interessanterweise liegt der Schmelzpunkt der Probe 65-C1 ziemlich nahe an jenem von Reineisen. Kapitel 3.4.10 und der Versuch Erhitzungsmikroskop Kapitel 3.7.3 haben dies ebenfalls gezeigt. Dadurch kann behauptet werden, dass die ursprünglichen 1,94 Massen-% Kohlenstoff durch die Reduktion, in Form von CO, fast vollständig verflüchtigen.

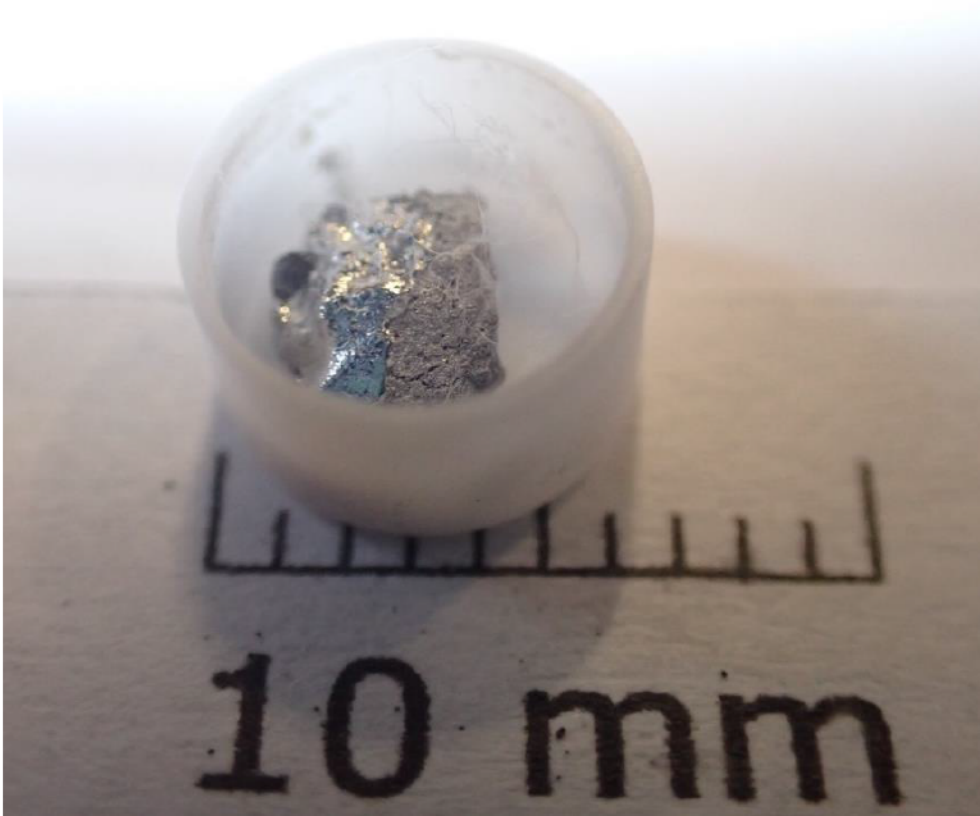
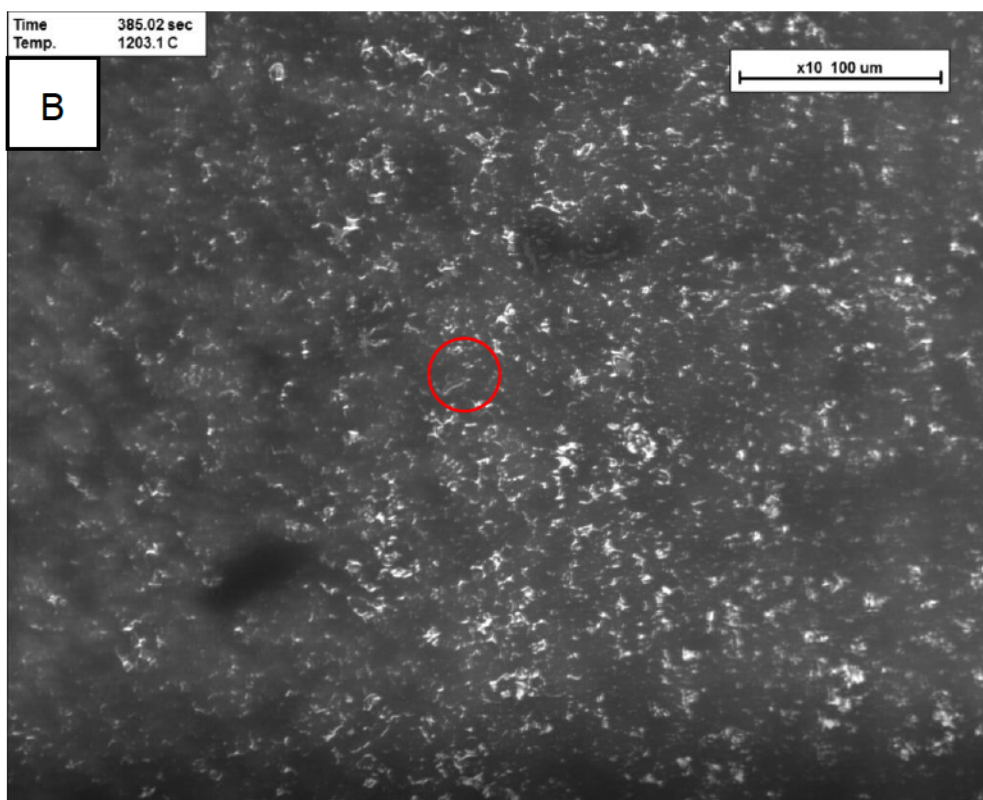
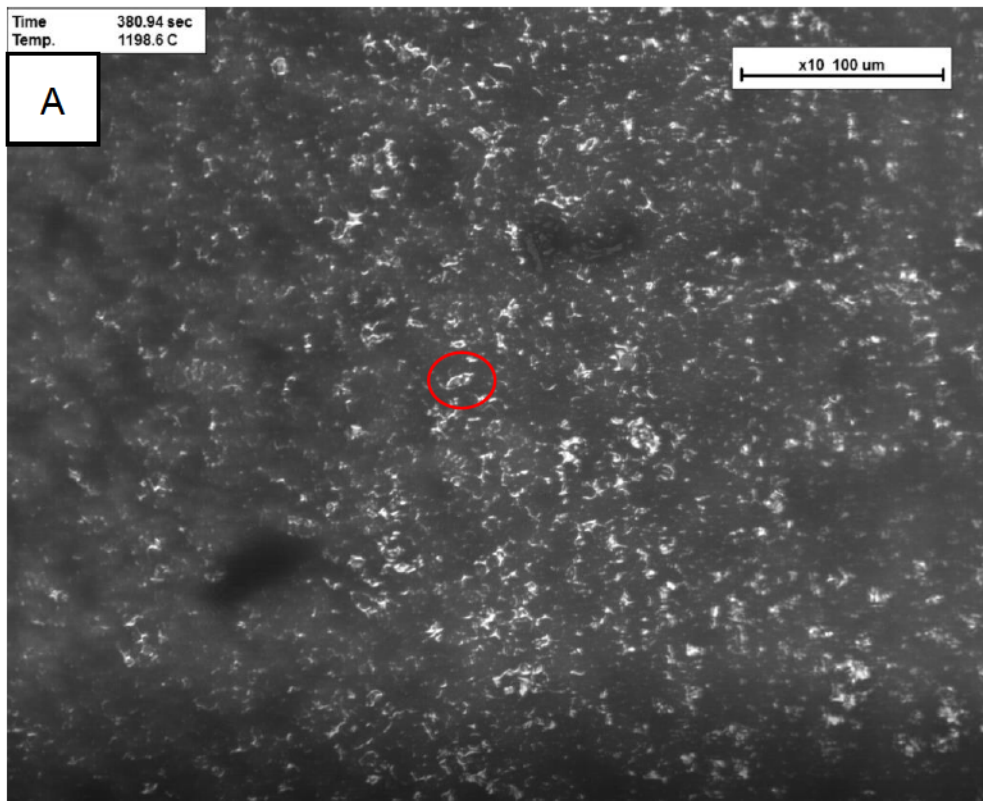
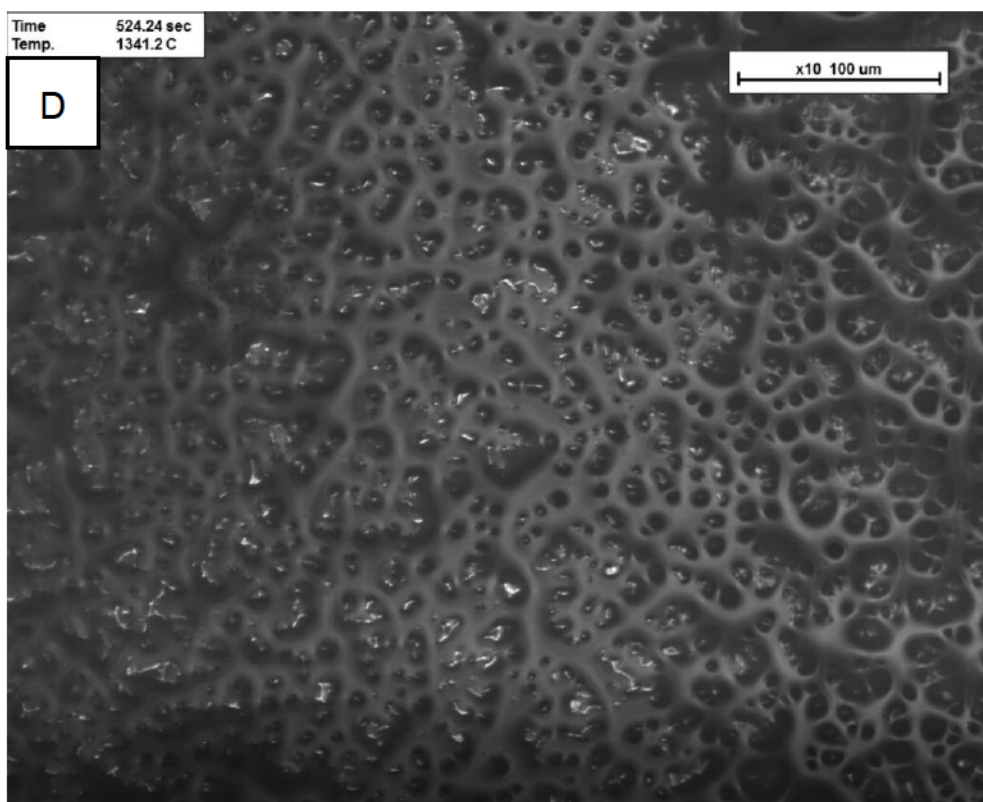
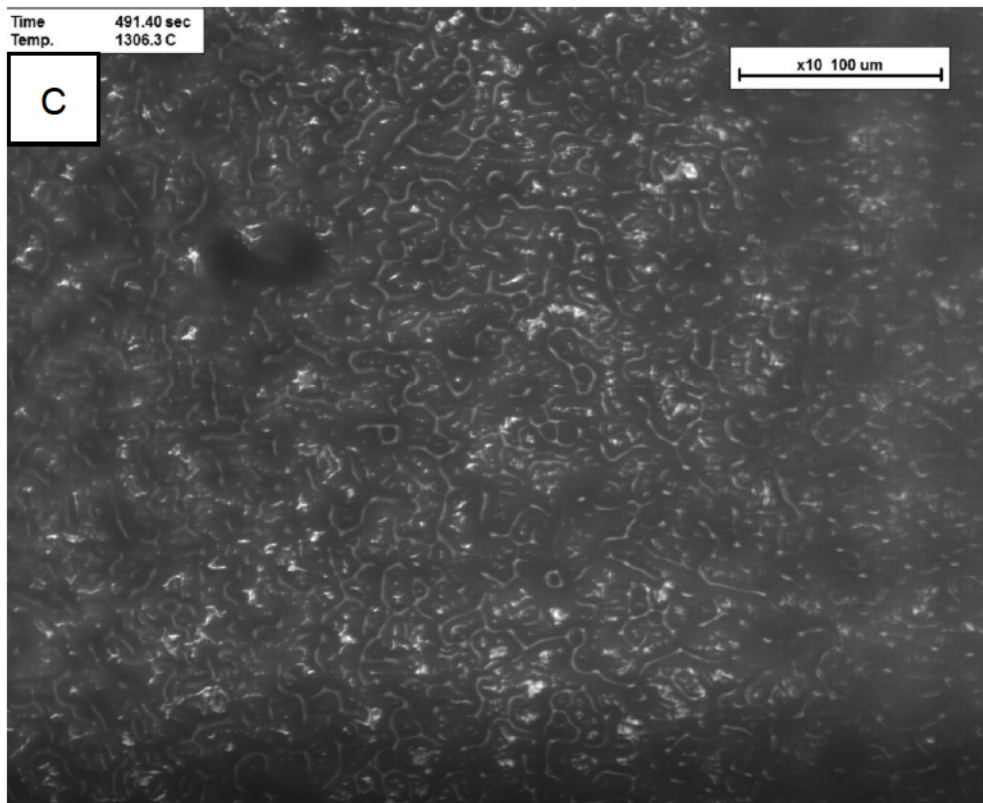


Abbildung 3-63: Erhitzte DRI 65-C1 Probe nach HTLSCM

3.8.4 Messergebnisse HBI

Abbildung 3-64 illustriert den Aufheizvorgang des HBI in fünf Bildern. Die Temperaturen sind wieder in chronologischer Reihenfolge geordnet und betragen bereinigt 1217°C, 1221°C, 1314°C, 1344°C und 1408°C. Das HBI hat anscheinend aufgrund von Konzentrationsschwankungen im Versuch des HTLSCM einen höheren Kohlenstoffgehalt als bei jenen Versuchen der DTA siehe Kapitel 3.4.12, weil die HBI Aufschmelzverhalten in den zwei unterschiedlichen Versuchen variieren. In der DTA haben die Versuche einen Schmelzpunkt rund um jenen von Reineisen ergeben, während HBI in dem HTLSCM einen niedrigeren Schmelzpunkt hat. Zu sehen ist, im Vergleich von Bild A und B, dass die hellen Fe-Phasen, welche durch die erhöhte Temperatur eine höhere Löslichkeit für Kohlenstoff besitzen, (rot markierten Bereichen) die Farbe und chemische Zusammensetzung ändern. In Bild C ist bereits erkennbar, dass dunkle Phasen, also Zementit, erweichen und auch mit anderen Zementit Phasen aus der Umgebung zusammenwachsen. Bild D illustriert, dass die geschmolzenen Phasen eine wabenförmige Struktur rund um die verbleibenden Phasen bilden. Im letzten Bild E wird ein weiter fortgeschrittener Bereich des Schmelzens gezeigt.





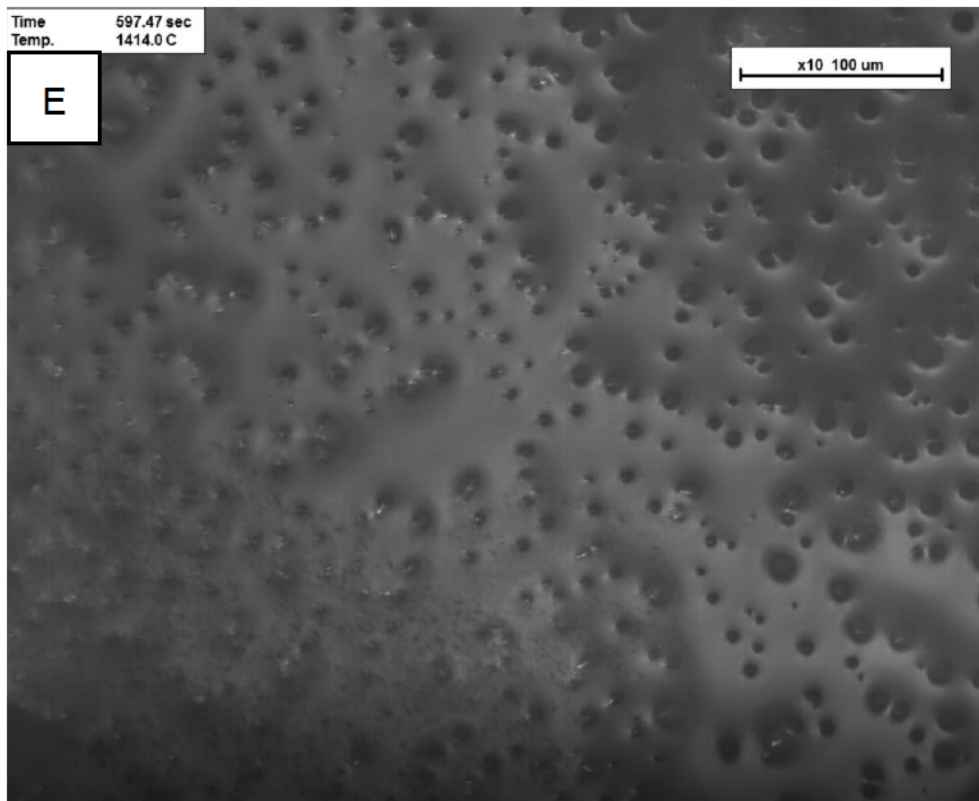
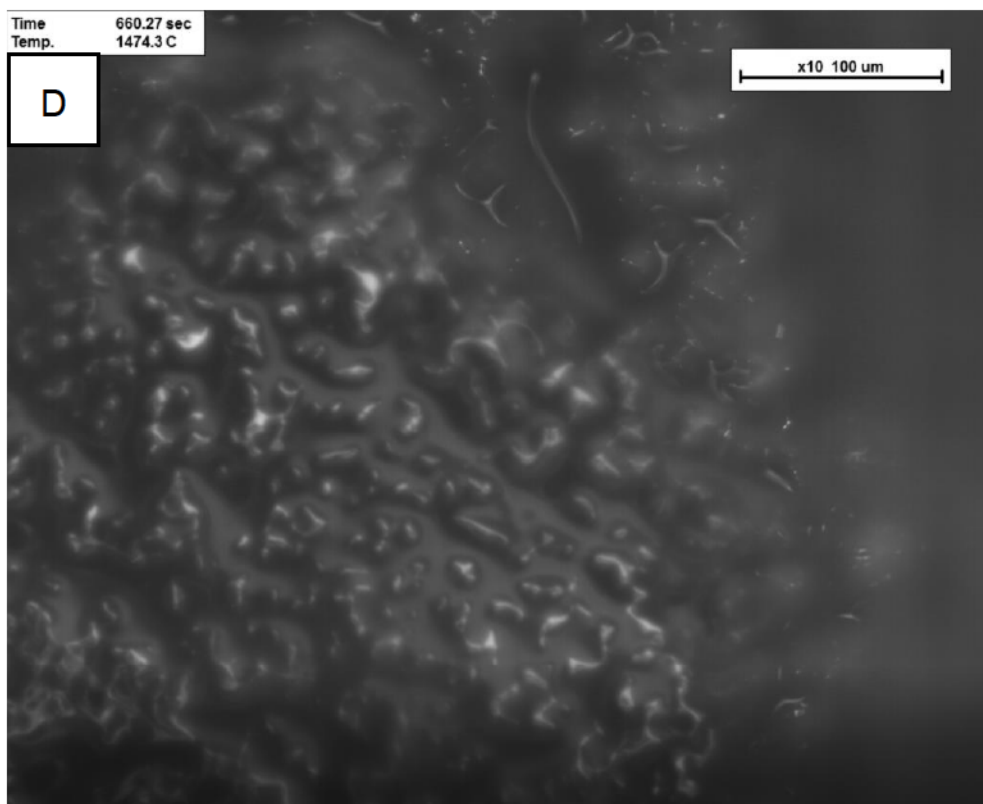
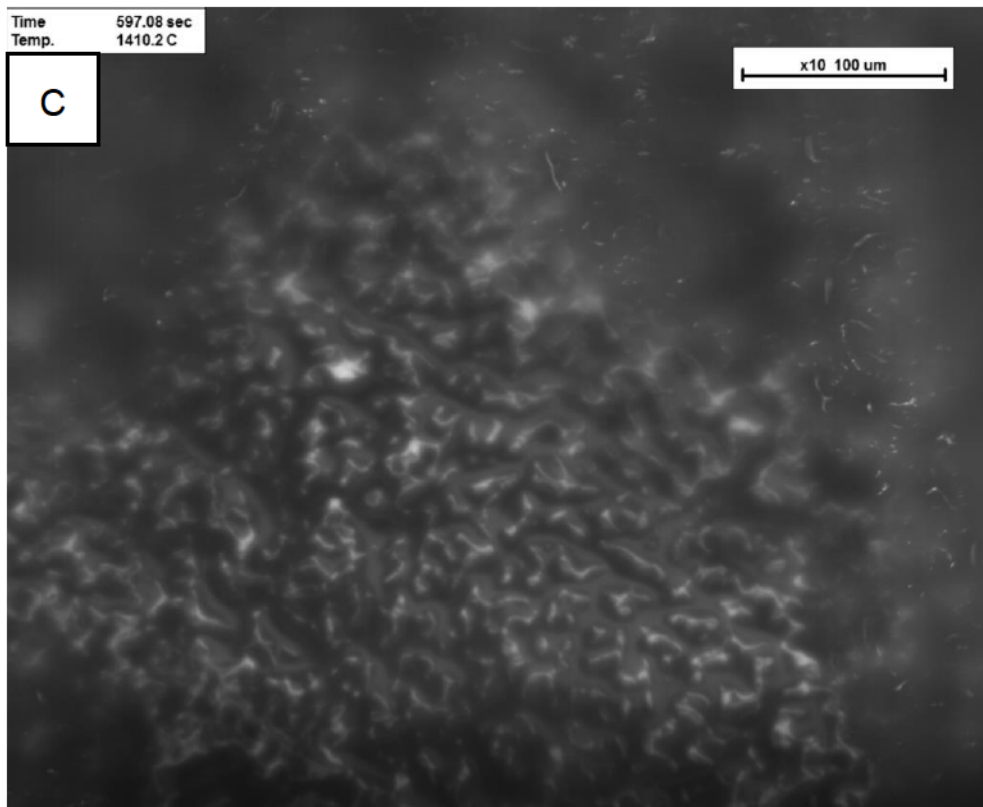


Abbildung 3-64: Bilderreihe des Aufheizvorgang von HBI auf 1408°C

3.8.5 Messergebnisse DRI 56-63 (Sinter)

Die korrigierten Temperaturen aus der Bilderreihe in **Abbildung 3-65** betragen 1119°C, 1146°C, 1404°C, 1459°C und 1501°C. Die 56-63 Probe zeigt eine niederschmelzende Gangart Phase, die bei 1146°C erweicht und anfängt zu schmelzen. Erkennbar ist das durch die Veränderung der Optik, indem die dunkle Phase einen glänzenden Schimmer erhält, sichtbar durch Vergleich Bild A und B. Bild C zeigt das fortgeschrittene Schmelzen der Schlackenphasen u.a. Wüstit an. Durch den Aggregatzustandswechsel kommt es wieder zu einer Ansammlung der einzelnen Phasen und zur Bildung von größeren Phasen. Bild E zeigt die Probe in fast vollständig geschmolzenen Zustand an. Der Schmelzpunkt befindet wiederum relativ nahe an jenem von Reineisen. Durch den hohen Gehalt an Gangart, sind die Phasenbildungen recht groß und schön zu finden, siehe roter Kreis.





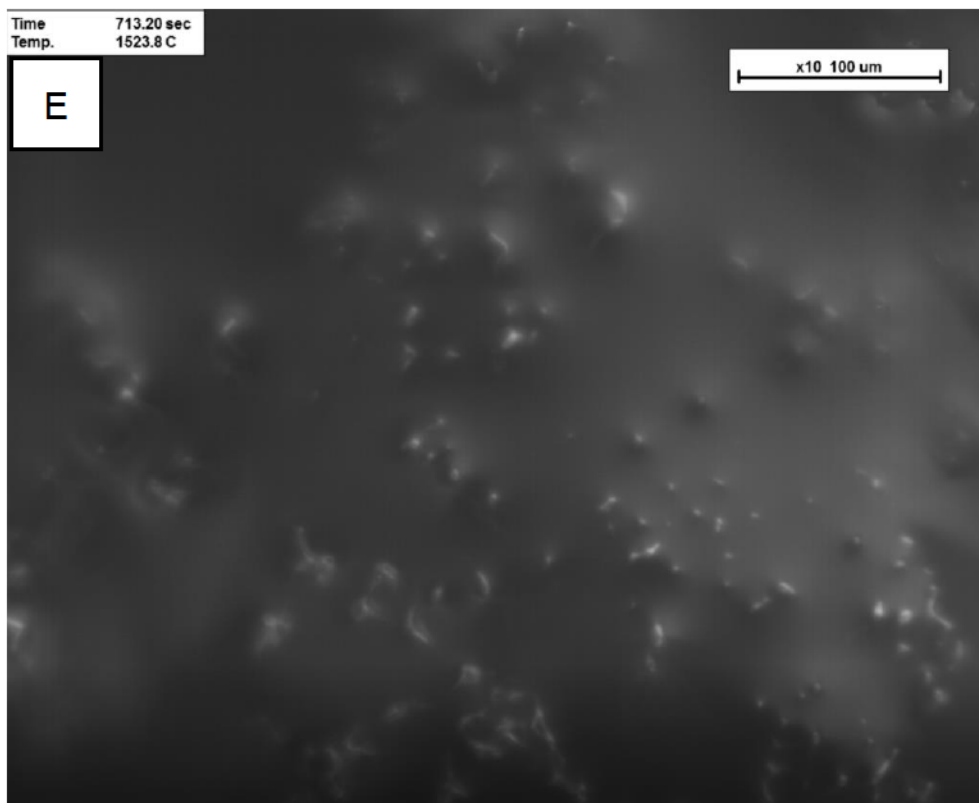


Abbildung 3-65: Bilderreihe des Aufheizvorgang von DRI 56-63 auf 1501°C

4 Fazit

Die Analysen mit den unterschiedlichen verwendeten Messapparaten haben teilweise konforme und teilweise konträre Beobachtungen und Ergebnisse produziert. Durch die Simulation, aber auch durch die DTA DSC und HTLSCM Untersuchungen ist nun ersichtlich, dass die Gangart und die Eisenoxidphasen zu niedrigschmelzenden Schlackenphasen reagieren, die sich meistens zwischen 1100°C und 1200°C bilden.

Die Untersuchung der kohlenstofffreien Proben hat ergeben, dass die Eisenphasen vom Zentrum heraus oxidische Restphasen behalten können, welche bei der Direktreduktion übrigbleiben. Somit trennt das Reineisen die Gangart und das Eisenoxid. Reoxidation zur Lagerung betrifft hingegen das gesamte Pellet und läuft von der äußeren Oberfläche aus ab. Die meisten kohlenstofffreien Proben haben stets einen totalen Schmelzpunkt knapp unter jenem von Reineisen aufgezeigt. Der Versuch DTA DSC 65-85-Zr mit Zirkongetter veranschaulicht dies am besten, da die maximale Temperatur mit 1510°C limitiert wurde. Die abgekühlte Probe des DTA DSC Versuchs Kapitel 3.4.2 zeigt eine gesinterte Reineisenprobe, die aus einer ebenen abgeschmolzenen schwarzen Schlackenphase emporragt, was die Theorie der niederschmelzenden Phasen bestätigt. Eine weitere wichtige Erkenntnis stellt die Schlackenbildungstemperatur in Abhängigkeit der Gangart dar. Durch den Vergleich der DRI 65-85 und DRI 67-85 Proben ist erkennbar, dass die 65-85 DRI Proben stets bei minimal geringeren Temperaturen Schlackenphasen bilden, da dort der Siliziumdioxidgehalt etwas höher ist, bei sonst identer chemischer Zusammensetzung.

Die kohlenstoffhaltigen Proben haben nur teilweise die Reaktionen und Mechanismen der Literatur bestätigen können. Es muss jedoch erwähnt werden, dass die verwendeten kohlenstoffhaltigen DRI Proben im Gegensatz zu den großindustriell hergestellten DRI Pellets erst nach der Wasserstoffreduktion in einem eigenen Prozess aufgekühlt wurden. Dadurch

liegen andere Graphit-Zementit Verhältnisse vor. Die niedriggekohlten Proben 65-C1 zeigen durch die DTA DSC Analyse in Kapitel 3.4.10, dass die Pellets den Kohlenstoffgehalt fast vollständig durch die Reduktionsreaktionen verlieren. Voraussetzung dafür ist lediglich ein ausreichend hoher Eisenoxidgehalt. Die chemische Zusammensetzung hat sich soweit zugunsten von Fe verschoben, dass selbst auf 1400°C keine flüssigen eisenhaltigen Phasen gebildet werden. Die übereutektischen DRI 65-C4 kohlenstoffreichen Proben verlieren zwar ebenfalls ein wenig Kohlenstoff während des Aufheizens, haben dann aber auf hohen Temperaturen eine fast eutektische Zusammensetzung und schmelzen daher schon bei sehr niedrigen Temperaturen auf.

Die untersuchte HBI Probe hat einige interessante Resultate veranschaulicht. Zum einen gibt es konträre Ergebnisse zwischen der DTA Analyse und den Aufnahmen im HTLSCM was wahrscheinlich auf eine Konzentrationsschwankung und damit unterschiedlichen Kohlenstoffgehalten zurückzuführen ist. Die DTA Untersuchung Kapitel 3.4.12 zeigt nämlich einen Schmelzpunkt nahe des Reineisens an, was für hochgekohlte Proben eigentlich nicht der Fall ist. Eine Vermutung legt nahe, dass durch einen hohen Eisenoxidanteil sämtlicher Kohlenstoff in CO reagiert und es durch die Veränderung der chemischen Zusammensetzung laut Fe-C Diagramm zur Änderung des Schmelzpunktes kommt. In der HTLSCM Untersuchung in Kapitel 3.8.4 hingegen, ist die Probe nahe des Zementit Schmelzpunktes aufgeschmolzen und bereits auf rund 1408°C fast völlig schmelzflüssig. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass die Aufheizrate im HTLSCM mit 60 K/min um einiges höher ist, als bei den DTA DSC Versuchen und es dadurch zu Abweichungen des Aufschmelzverhaltens kommen kann.

Literaturverzeichnis

- [1] Babich, A., Ironmaking: Textbook, Mainz, Aachen, 2008.
- [2] World Steel Association: Steel Statistical Yearbook 2019 2019.
- [3] Midrex Technologies, Inc., Optimizing DRI production using natural gas.
- [4] Weißbach, W. and M. Dahms, Werkstoffkunde: Strukturen, Eigenschaften, Prüfung, 17., überarb. und aktualisierte Aufl., Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 2010.
- [5] Weber, L., Eine Alternative zum Koksen, Frankfurter Allgemeine Zeitung 2018, 24 February 2018, <https://www.faz.net/aktuell/technik-motor/technik/sauberer-stahl-wasserstoff-als-alternative-zum-koksen-15456145.html>, Abgerufen am: 03.01.2021.
- [6] Henning, B., Wasserstoff statt Kohle: Wie wird Stahl grün?, <https://www.bdew.de/verband/magazin-2050/wasserstoff-statt-kohle-der-stahl-der-zukunft-ist-klimafreundlich/>, Abgerufen am: 03.01.2021.
- [7] Primetals Technologies, The Winding Road toward Zero-Carbon Iron, <https://www.primetals.com/de/press-media/metals-magazine/issue-02-2020/the-winding-road-toward-zero-carbon-iron>, Abgerufen am: 11.10.2020.
- [8] Realized Price Simulator, <http://www.vale.com/EN/investors/services-investor/realized-price-simulator/Pages/default.aspx>, Abgerufen am: 03.01.2021.
- [9] Ghafri, S.A., Is DRI based steelmaking shining again.
- [10] Statista, Durchschnittlicher Preis für Eisenerz weltweit bis 2019, <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/432865/umfrage/durchschnittlicher-preis-fuer-eisenerz-weltweit/>, Abgerufen am: 03.01.2021.

- [11] Chatterjee, A., Sponge iron production by direct reduction of iron oxide, Second edition, PHI Learning Private Limited, Delhi, 2014.
- [12] ETSAP, Iron and Steel, ETSAP.
- [13] Mayer, J., Bachner, G. and Steininger, K., Macroeconomic implications of switching to process-emission free iron and steel production in Europe (2017).
- [14] Muwanguzi, A.J.B., Karasev, A.V., Byaruhanga, J.K. and Jönsson, P.G., Characterization of Chemical Composition and Microstructure of Natural Iron Ore from Muko Deposits, ISRN Materials Science 2012 (2012), pp. 1–9.
- [15] Anghelina, D., Brooks, G. and Irons, G.A., High Temperature behaviour of Directly Reduced Iron Fines, Canadian Metallurgical Quarterly 46 (2007), 4, pp. 373–378.
- [16] Mineralienatlas - Fossilienatlas,
<https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/Mineralienportrait/Siderit>, Abgerufen am: 19.05.2021.
- [17] Colás, R., Totten, G.E., Encyclopedia of Iron, Steel, and Their Alloys, Direct Reduced Iron: Production, CRC Press, 2016.
- [18] Sharifi Kiasaraei and Erfan, Decarburization and Melting Behavior of Direct-reduced Iron Pellets in Steelmaking Slag, 2010.
- [19] Anameric, B. and Kawatra, S.K., Properties and Features of Direct Reduced Iron, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review 28 (2007), 1, pp. 59–116.
- [20] Szekely, J., Fluid flow phenomena in metals processing, Academic Press Inc, New York, 1979.
- [21] Memoli, F., Behavior and benefits of high-Fe₃C DRI in the EAF, AISTech - Iron and Steel Technology Conference Proceedings 2 (2015), pp. 1928–1945.
- [22] Gudenau, H., Senk, D., Melo Martins, K. de and Stephany, C., Research in the Reduction of Iron Ore Agglomerates Including Coal and C-containing Dust, ISIJ Int. 45 (2005), 4, pp. 603–608.
- [23] Wikipedia, Ellingham Richardson Diagramm,
https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/6a/Ellingham_Richardson-diagram_english.svg, Abgerufen am: 31.03.2021.
- [24] Sohn, H.Y. and Sridhar, S., Descriptions of high-temperature metallurgical processes, in: S. Seetharaman (Ed.), Fundamentals of metallurgy, Woodhead Publishing Limited, Albington, 2005, pp. 3–37.

- [25] Ofoegbu, S.U., Characterization studies on Agbaja iron ore: a high-phosphorus content ore, *SN Appl. Sci.* 1 (2019), 3.
- [26] Kazemi, M. and Du Sichen, Effect of Experimental Conditions on Cementite Formation During Reduction of Iron Ore Pellets, *Metall and Materi Trans B* 47 (2016), 6, pp. 3519–3526.
- [27] Hallstedt, B., Djurovic, D., Appen, J. von, Dronskowski, R., Dick, A., Körmann, F., Hickel, T. and Neugebauer, J., Thermodynamic properties of cementite, *Calphad* 34 (2010), 1, pp. 129–133.
- [28] International Iron Metallics Association, Direct Reduced Iron (DRI), <https://www.metallics.org/dri.html>, Abgerufen am: 20.10.2020.
- [29] AbdElmomen, S.S., Reoxidation of direct reduced iron in ambient air, *Ironmaking & Steelmaking* 41 (2014), 2, pp. 107–111.
- [30] Qu, Y., Yang, Y., Zou, Z., Zeilstra, C., Meijer, K. and Boom, R., Thermal Decomposition Behaviour of Fine Iron Ore Particles, *ISIJ Int.* 54 (2014), 10, pp. 2196–2205.
- [31] Morris, A.E., *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* 2001.
- [32] Tomasz Pawel Dudziak, Steam Oxidation of Fe-Based Materials, in: Z. Delić (Ed.), *Epistemology and Transformation of Knowledge in Global Age*, IntechOpen, [No place], 2017, pp. 1–25.
- [33] Luo, Y., Zhu, D., Zhou, X., Shi, B. and Zhang, F., Coproduction of DRI Powder and Semi-coke from Siderite Ore and Low Rank Coal by Excessive Coal-based Direct Reduction in Rotary Kiln, *ISIJ Int.* 56 (2016), 1, pp. 78–87.
- [34] Elkader, M.A., A. Fathy, M. Eissa and S. Shama, Effect of Direct Reduced Iron Proportion in Metallic Charge on Technological Parameters of EAF Steelmaking Process.
- [35] Barati, M., Energy intensity and greenhouse gases footprint of metallurgical processes: A continuous steelmaking case study, *Energy* 35 (2010), 9, pp. 3731–3737.
- [36] Sharifi, E., *Decarburization and Melting Behavior of Direct-reduced Iron Pellets in Steelmaking Slag*, 2010.
- [37] Barati, S., Li, J., Wheeler, F., Gordon, Y., Slag engineering aspects of the CRISP steelmaking technology, in VIII International Conference on Molten Slags, Fluxes (2009).
- [38] Sara Hornby, Jorge Madias and Francisco Torre, Myths and Realities of Charging DRI/HBI in Electric Arc Furnaces, *Iron and Steel Technology* 13 (2016), March 2016, pp. 81.

[39] Li, J. and Barati, M., Kinetics and Mechanism of Decarburization and Melting of Direct-Reduced Iron Pellets in Slag, Metall and Materi Trans B 40 (2009), 1, pp. 17–24.

[40] Firma Netzsch, Funktionsprinzip einer Wärmestrom-DSC, <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/de/landing-pages/funktionsprinzip-einer-waermestrom-dsc/>, Abgerufen am: 21.12.2020.

[41] Wikipedia, Lichtmikroskop, <https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Lichtmikroskop&oldid=209133433>, Abgerufen am: 02.04.2021.

[42] Department Metallurgy, Polivar Reichert-Jung MEF2, https://metallurgy.at/en/03_polivar-reichert-jung-mef2/, Abgerufen am: 02.04.2021.

[43] Fuchs, N., Krajewski, P. and Bernhard, C., In-situ Observation of Austenite Grain Growth in Plain Carbon Steels by Means of High-temperature Laser Scanning Confocal Microscopy, Berg Huettenmaenn Monatsh 160 (2015), 5, pp. 214–220.

[44] Fuchs, N. and Bernhard, C., In-situ-Untersuchung von Austenitkornwachstumsprozessen in Stählen mittels Hochtemperatur-Laser-Scanning-Konfokal-Mikroskop, Berg Huettenmaenn Monatsh 164 (2019), 5, pp. 200–204.

[45] Volgger, M.M., CLSM, https://www.univie.ac.at/mikroskopie/3_fluoreszenz/fluoreszenz_mikroskop/5c_clsm.htm, Abgerufen am: 21.02.2021.

[46] Department Metallurgy, FE-SEM JEOL 7200F, https://metallurgy.at/en/05_fe-sem-jeol-7200f/, Abgerufen am: 21.02.2021.

[47] Wikipedia, Rasterelektronenmikroskop, <https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Rasterelektronenmikroskop&oldid=198329580>, Abgerufen am: 21.02.2021.

[48] Holzer, A., Windisch-Kern, S., Ponak, C. and Raupenstrauch, H., A Novel Pyrometallurgical Recycling Process for Lithium-Ion Batteries and Its Application to the Recycling of LCO and LFP, Metals 11 (2021), 1, pp. 149.

[49] Holzer and Alexandra, Pyrometallurgisches Recycling von Aktivmaterial aus der Aufbereitung von Lithium-Ionen-Batterien in einem induktiv beheizten Schütttschichtreaktor, 2019.

[50] Department Metallurgy, Vertical Reduction Furnace, <https://metallurgy.at/en/2-vertical-reduction-furnace/>, Abgerufen am: 05.03.2021.

[51] Department Metallurgy, Fluidized Bed Reactor, <https://metallurgy.at/en/1-fluidized-bed-reactor/>, Abgerufen am: 05.03.2021.

[52] Wikipedia, Eisen-Kohlenstoff-Diagramm, <https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Eisen-Kohlenstoff-Diagramm&oldid=208467561>, Abgerufen am: 08.03.2021.

[53] Wikipedia, Spinell, <https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Spinell&oldid=206304442>, Abgerufen am: 11.03.2021.

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Herstellungskosten Rohstahl Übersicht [12],[13]	7
Tabelle 2-2: Chemische Zusammensetzung von Pellets für DR Prozesse [1]	9
Tabelle 2-3: Vorgaben für die chemische Zusammensetzung von Erzen für DR Prozesse	10
Tabelle 2-4: Vorgaben für die chemische Zusammensetzung von Erzen für BF-BOF Route	10
Tabelle 2-5: Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Reduktionsgases durch den Reformingprozess [3]	17
Tabelle 2-6: Durchschnittliche chemische Zusammensetzung von DRI [1],[11],[15],[17] ..	22
Tabelle 2-7: Chemische Zusammensetzung von DRI Fines einer MIDREX Anlage mit 2,36-3,35 mm Korngröße [15].....	22
Tabelle 2-8: Physikalische Eigenschaften von DRI Pellets und HBI [17],[28].....	23
Tabelle 3-1: Chemische Zusammensetzung der Erze für DRI Probenmaterialien	48
Tabelle 3-2: Chemische Zusammensetzung der beiden aufgekohlten DRI-Proben; * bestimmt mit LECO; **über Zimmermann-Reinhardt Methode ermittelt; *** über Fe-Bilanz gerechnet	49
Tabelle 3-3: Probenübersicht für DTA DSC Versuchsdurchführung	51
Tabelle 3-4: Probenübersicht REM	53
Tabelle 3-5: Probenübersicht HTLSCM.....	53

Tabelle 3-6: Probenübersicht Erhitzungsmikroskop	54
Tabelle 3-7: Chemische Zusammensetzung der DRI Proben, basierend auf den analysierten Erzen.....	56
Tabelle 3-8: Chemische Zusammensetzung der DRI Proben, basierend auf den analysierten Erzen.....	57
Tabelle 3-9: Chemische Zusammensetzung der DRI Proben, basierend auf den analysierten Erzen.....	58
Tabelle 3-10: Phasendefinition.....	85
Tabelle 3-11: 65-85 Aufheizverhalten.....	85
Tabelle 3-12: 65-94 Aufheizverhalten.....	86
Tabelle 3-13: 67-85 Aufheizverhalten.....	87
Tabelle 3-14: 67-90 Aufheizverhalten.....	87
Tabelle 3-15: 69-85 Aufheizverhalten.....	88
Tabelle 3-16: 68-95 Aufheizverhalten.....	89
Tabelle 3-17: 56-63 Aufheizverhalten.....	89
Tabelle 3-18: 56-85 Aufheizverhalten.....	90
Tabelle 3-19: 65-C1 Aufheizverhalten.....	90
Tabelle 3-20: 65-C4 Aufheizverhalten.....	91
Tabelle 3-21: HBI Aufheizverhalten.....	92

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Übersicht verschiedener Verfahrensrouten zur für Stahlerzeugung [4].....	2
Abbildung 2-1: CO ₂ Emissionen verschiedener Verfahrensrouten [7].....	5
Abbildung 2-2: Entwicklung der Eisenerzpreise mit folgenden Parametern: 63,5% Fetot, Wassergehalt weniger als 1% [10]	6
Abbildung 2-3: Übersicht der wichtigsten chemischen Reaktionen der Direktreduktion [18],[19].....	11
Abbildung 2-4: Korngrößenbereiche für unterschiedliche Direktreduktionsprozesse [1] ..	13
Abbildung 2-5: Einfluss der Korngrößenverteilung auf die Porosität [20].....	14
Abbildung 2-6: Baur Glässner Diagramm [22].....	18
Abbildung 2-7: Richardson Ellingham Diagramm [23]	18
Abbildung 2-8: Fotomikroskopische Aufnahme eines reoxidierten DRI Pellets (Grad der Reoxidation 5,9%) [29]	24
Abbildung 2-9: Reoxidation von DRI bei Raumtemperatur [29]	25
Abbildung 2-10: Eisen-Sauerstoff Phasendiagramm [32]	26
Abbildung 2-11: Thermische Zersetzung von den Eisenoxiden [30].....	28
Abbildung 2-12: Binäres Phasendiagramm Wüstit-Siliziumdioxid [33]	29
Abbildung 2-13: Richardson Ellingham Diagramm für die wichtigsten Reaktionen von DRI Pellets [21]	31
Abbildung 2-14: Einfluss von DRI auf den Schwefelgehalt in einem EAF [34].....	34

Abbildung 2-15: Einfluss von DRI auf den Phosphorgehalt in einem EAF [34]	34
Abbildung 2-16: Beziehung von FeO-C in diversen Verfahren inkl. thermodynamischem Gleichgewicht [37].....	36
Abbildung 2-17: Energiebedarf zum Aufschmelzen von DRI in Abhängigkeit des Metallisierungsgrads [38].....	37
Abbildung 2-18: A.) Szenario 1; B.) Szenario 2 und C.) Szenario 3 [39].....	39
Abbildung 3-1: Schnitt einer DTA mit Proben- und Referenztiegel [40]	41
Abbildung 3-2: Signaldifferenz zwischen Proben- und Referenztiegel in μV aufgrund einer Phasentransformationen [40].....	42
Abbildung 3-3: Polivar Reichert-Jung MEF2 am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie [42].....	43
Abbildung 3-4: A) Schnitt des HTLSCM System mit eingelegter Probe; B) Vergrößerung des Probentiegels mit Thermoelement [43]	44
Abbildung 3-5: REM JEOL 7200F am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie [46].....	45
Abbildung 3-6: Erhitzungsmikroskop mit Erhitzungsreaktor [49].....	46
Abbildung 3-7: Vertikalretorte: A.) Anlage von außen; B.) vertikal beheizte Ofenraum Herstellung DRI Pellets [50]	47
Abbildung 3-8: Wirbelschichtreaktor für Herstellung DRI Fines [51]	47
Abbildung 3-9: Eisen Kohlenstoffdiagramm [52].....	55
Abbildung 3-10: Massen-Temperatur Diagramm DRI 65-85	59
Abbildung 3-11: Chemische Zusammensetzung Schlacke auf 1300°C	60
Abbildung 3-12: Massen-Temperatur Diagramm DRI 65-94.....	61
Abbildung 3-13: Fokus Gangart Massen-Temperatur Diagramm DRI 65-94	61
Abbildung 3-14: Massen-Temperatur Diagramm DRI 67-85	63
Abbildung 3-15: Fokus Gangart Massen-Temperatur Diagramm DRI 67-85	63
Abbildung 3-16: Massen-Temperatur Diagramm DRI 67-90	64
Abbildung 3-17: Massen-Temperatur Diagramm DRI Fine Carajas95.....	65
Abbildung 3-18: Fokus Gangart Massen-Temperatur Diagramm DRI Fine Carajas95	65
Abbildung 3-19: Massen-Temperatur Diagramm DRI 65-C1	67

Abbildung 3-20: Fokus Gangart Massen-Temperatur Diagramm DRI 65-C1.....	67
Abbildung 3-21: Massen-Temperatur Diagramm DRI 65-C4	68
Abbildung 3-22: Fokus Gangart Massen-Temperatur Diagramm DRI 65-C4.....	69
Abbildung 3-23: Massen-Temperatur Diagramm 56-63.....	70
Abbildung 3-24: TGA DSC Signale der Probe 65-85-F.....	72
Abbildung 3-25: TGA DSC Signale der Probe 65-85-Zr mit Zirkongetter.....	73
Abbildung 3-26: TGA DSC Signale der Probe 65-94-A	74
Abbildung 3-27: TGA DSC Signale der Probe 67-85-B	75
Abbildung 3-28: TGA DSC Signale der Probe 67-90-B	76
Abbildung 3-29: TGA DSC Signale der Probe 69-85-E.....	78
Abbildung 3-30: TGA Signal der Probe 68-95-B	79
Abbildung 3-31: TGA DSC Signale der Probe 56-63-B	80
Abbildung 3-32: TGA DSC Signale der Probe 56-85-A.....	81
Abbildung 3-33: TGA DSC Signale der Probe 65-C1-B.....	82
Abbildung 3-34: TGA DSC Signale der Probe 65-C4-A.....	83
Abbildung 3-35: TGA DSC Signale der Probe HBI A	84
Abbildung 3-36: DRI 65-85: 85% Metallisationsgrad	93
Abbildung 3-37: DRI 65-94	94
Abbildung 3-38: DRI 67-85	95
Abbildung 3-39: DRI 69-85-C Rio Tinto Probe Feinpulver.....	96
Abbildung 3-40: Mikrostruktur Übersicht HBI Probe	97
Abbildung 3-41: Nachweise von vertretenen Elementen in der HBI Probe	98
Abbildung 3-42: Mikrostruktur Übersicht 65-C4.....	99
Abbildung 3-43: Nachweise von vertretenen Elementen in DRI 65-C4.....	100
Abbildung 3-44: Mikrostruktur Übersicht DRI 65-94	101
Abbildung 3-45: Nachweise von vertretenen Elementen in der 65-94 Probe.....	102
Abbildung 3-46: Mikrostruktur Übersicht DRI 56-63 Probe.....	103
Abbildung 3-47: Nachweis von vertretenen Elementen in der Probe DRI 56-63.....	105

Abbildung 3-48: Ergebnisse Erhitzungsmikroskop DRI 69-85 Rio Tinto Pulver	106
Abbildung 3-49: Visuelle Veränderung des Probenquerschnitts DRI 69-85 Rio Tinto Versuch 1 in Abhängigkeit der Temperatur.....	107
Abbildung 3-50: A.) DRI Rio Tinto Probe 1 nach Aufschmelzprozess; B.) DRI Rio Tinto Probe 2 nach Aufschmelzprozess	108
Abbildung 3-51: Ergebnisse Erhitzungsmikroskop DRI 65-85	109
Abbildung 3-52: Visuelle Veränderung des Probenquerschnitts DRI 65-85 Versuch 1 in Abhängigkeit der Temperatur	110
Abbildung 3-53: a.) DRI 65-85 Probe 1 nach Aufschmelzprozess; b.) DRI 65-85 Probe 2 nach Aufschmelzprozess.....	111
Abbildung 3-54: Ergebnisse Erhitzungsmikroskop DRI 65-C1.....	112
Abbildung 3-55: Visuelle Veränderung des Probenquerschnitts DRI 65-C1 Versuch 2 in Abhängigkeit der Temperatur	113
Abbildung 3-56: A.) DRI 65-C1 Probe 1 nach Aufschmelzprozess; B.) DRI 65-C1 Probe 2 nach Aufschmelzprozess.....	114
Abbildung 3-57: 65-C1 Probe 2 Reineisenhalbkugel mit Gangart am Boden	114
Abbildung 3-58: Bilderreihe des Aufheizvorgang von DRI 65-85 auf 1481°C	117
Abbildung 3-59: DRI 65-85 Probe nach HTLSCM.....	118
Abbildung 3-60: Bilderreihe des Aufheizvorgang von DRI 65-94 auf 1494°C	120
Abbildung 3-61: Erhitze DRI 65-94 Probe nach HTLSCM	121
Abbildung 3-62: Bilderreihe des Aufheizvorgang von DRI 65-C1 auf 1465°C.....	124
Abbildung 3-63: Erhitze DRI 65-C1 Probe nach HTLSCM	125
Abbildung 3-64: Bilderreihe des Aufheizvorgang von HBI auf 1408°C	128
Abbildung 3-65: Bilderreihe des Aufheizvorgang von DRI 56-63 auf 1501°C	131

Abkürzungsverzeichnis

BF	Blast furnace	HBI	Hot briquetted iron
BOF.....	Basic oxygen furnace	HT-LSCM.....	High temperature laser scanning confocal microscopy
dmt.....	dry metric ton	p	Atmosphärendruck
DRI.....	Direct reduced iron	pO ₂	Sauerstoffpartialdruck
DSC	Differential scanning calorimetry	R	ideale Gaskonstante in J/K mol
DTA.....	Differential thermal analysis	STA.....	Simultane thermische Analyse
EAF	Electric arc furnace	T	Temperatur
G	Gibbsche Energie		
GJ	Giga Joule		
H	Standardenthalpie		

A Experimenteller Teil der Arbeit Anhang A

Um den Lesefluss der Masterarbeit zu verbessern, sind Resultate und Ergebnisse die begrenzt aussagekräftig sind, oder keine zusätzlichen relevanten Informationen liefern, im Anhang beigefügt.

Abbildung A 1: TGA DSC Signale der Probe 65-85-A.....	148
Abbildung A 2: TGA DSC Signale der Probe 65-85-B.....	149
Abbildung A 3: TGA DSC Signale der Probe 65-85-C	150
Abbildung A 4: TGA DSC Signale der Probe 65-85-D	151
Abbildung A 5: TGA DSC Signale der Probe 65-85-E.....	152
Abbildung A 6: TGA DSC Signale der Probe 65-94-B.....	153
Abbildung A 7: TGA DSC Signale der Probe 67-85-A.....	154
Abbildung A 8: TGA DSC Signale der Probe 67-90-A.....	155
Abbildung A 9: TGA DSC Signale der Probe 69-85-A.....	156
Abbildung A 10: TGA DSC Signale der Probe 69-85-B.....	157
Abbildung A 11: TGA DSC Signale der Probe 69-85-C.....	158
Abbildung A 12: TGA DSC Signale der Probe 69-85-D.....	159
Abbildung A 13: TGA DSC Signale der Probe 68-95-A.....	160
Abbildung A 14: TGA DSC Signale der Probe 56-63-A.....	161
Abbildung A 15: TGA DSC Signale der Probe 56-85-B.....	162
Abbildung A 16: TGA DSC Signale der Probe 65-C1-A	163
Abbildung A 17: TGA DSC Signale der Probe 65-C1-C	164
Abbildung A 18: TGA DSC Signale der Probe 65-C4-B	165

Abbildung A 19: TGA DSC Signale der Probe 65-C4-C	166
Abbildung A 20: TGA DSC Signale der Probe HBI B	167
Abbildung A 21: Mikrostruktur Übersicht 65-85 Probe.....	168
Abbildung A 22: Nachweis von vertretenen Elementen in der Probe DRI 65-85	169
Abbildung A 23: Mikrostruktur Übersicht 67-85 Probe.....	170
Abbildung A 24: Nachweis von vertretenen Elementen in der Probe DRI 67-85	171
Abbildung A 25: Visuelle Veränderung des Probenquerschnitts DRI Rio Tinto Versuch 2 in Abhängigkeit der Temperatur	172
Abbildung A 26: Visuelle Veränderung des Probenquerschnitts DRI 65-85 Versuch 2 in Abhängigkeit der Temperatur mit Zerfall durch Argonstrom bei Raumtemperatur.....	173

A.1 Messergebnisse in der DTA DSC

Die meisten Probenmaterialien wurden für eine höhere Aussagekraft mehrmals in der STA409 analysiert. Ziel war es nämlich auch, eine quantitative Aussage zu den Proben anzufertigen.

A.1.1 Aufheizen von DRI Proben 65-85-A bis -F

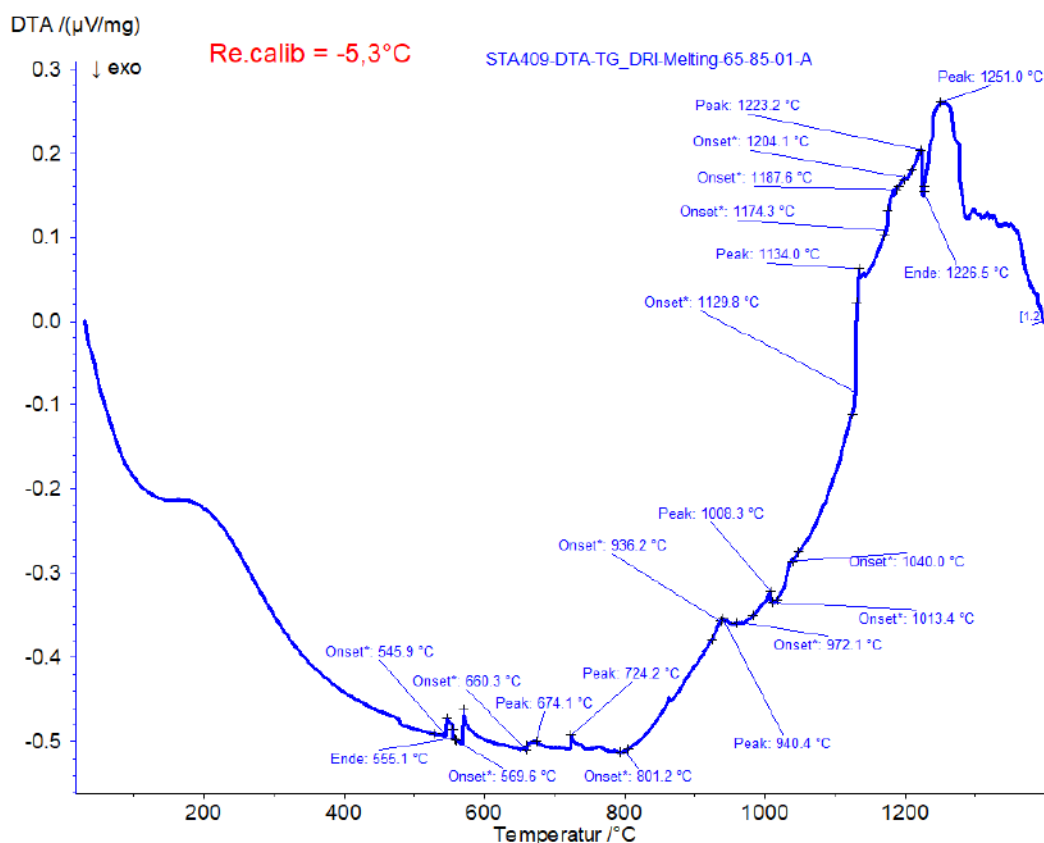


Abbildung A 1: TGA DSC Signale der Probe 65-85-A

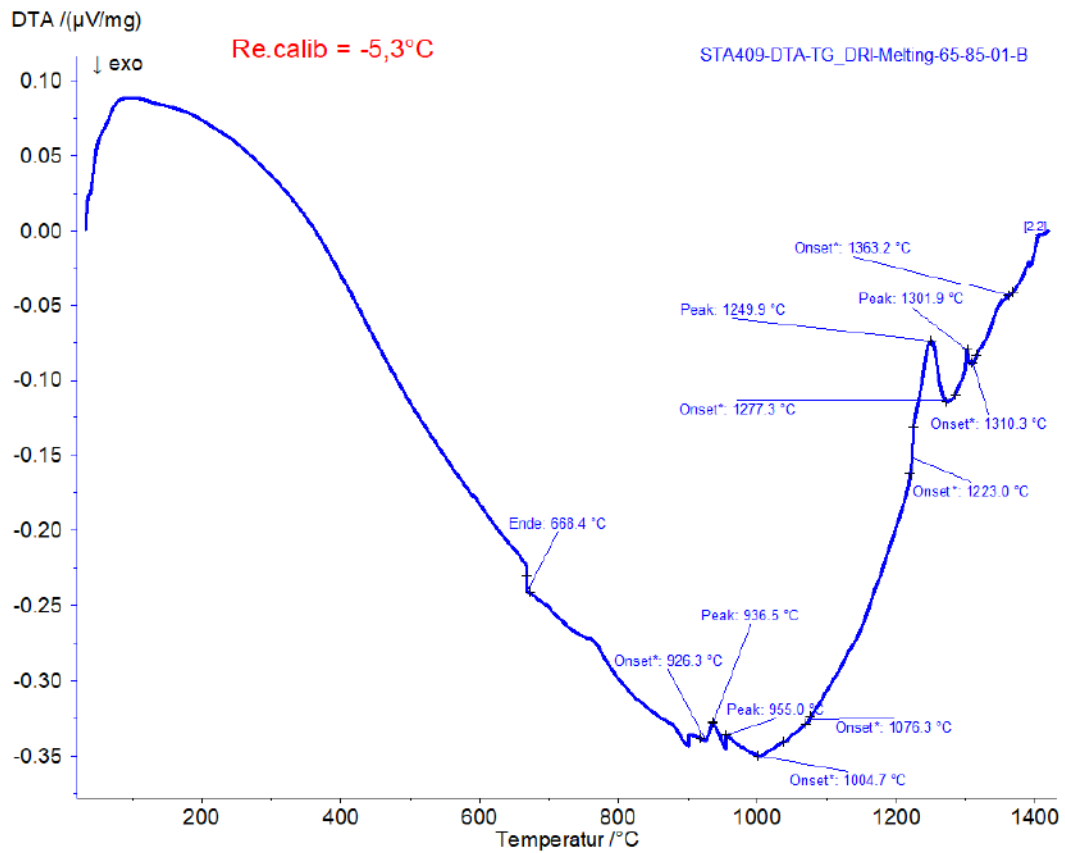


Abbildung A 2: TGA DSC Signale der Probe 65-85-B

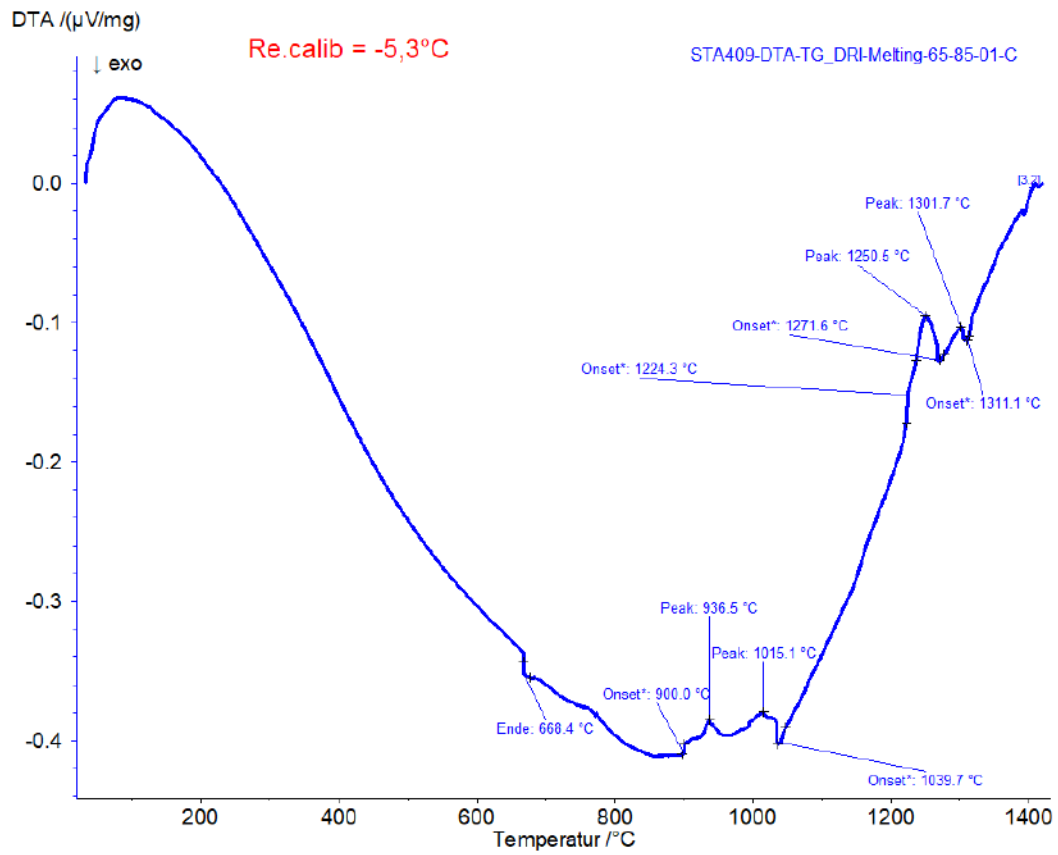


Abbildung A 3: TGA DSC Signale der Probe 65-85-C

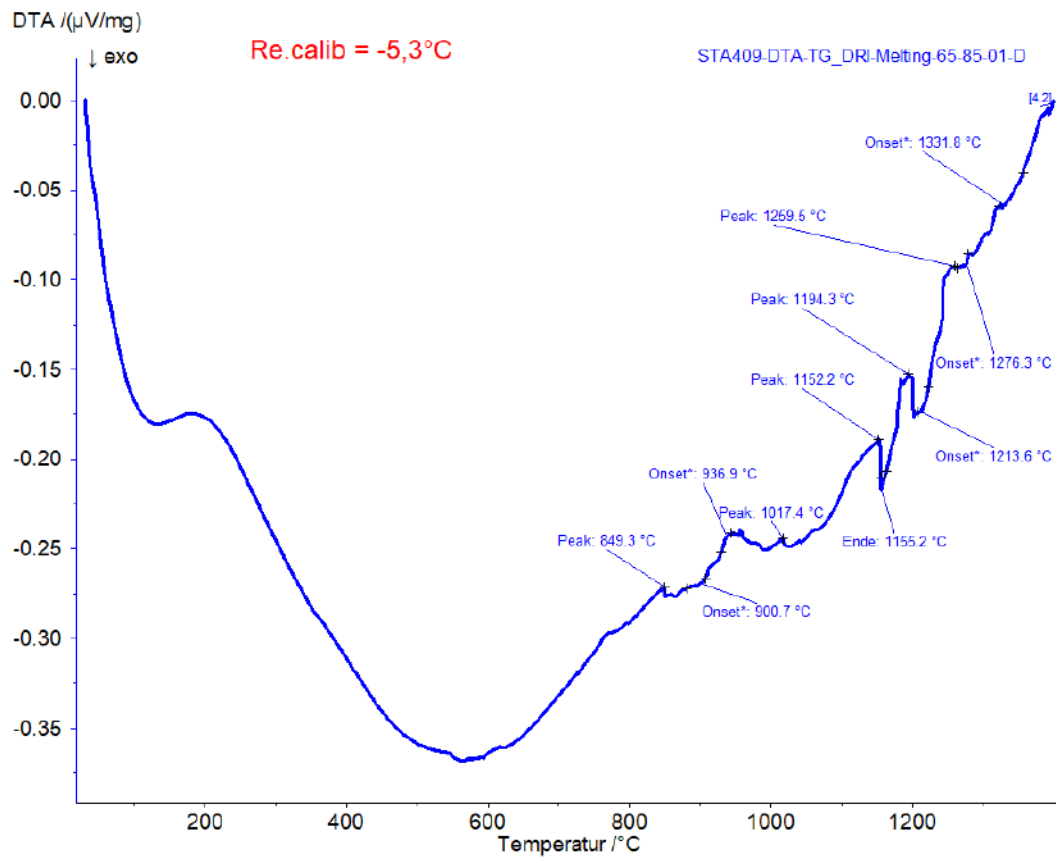


Abbildung A 4: TGA DSC Signale der Probe 65-85-D

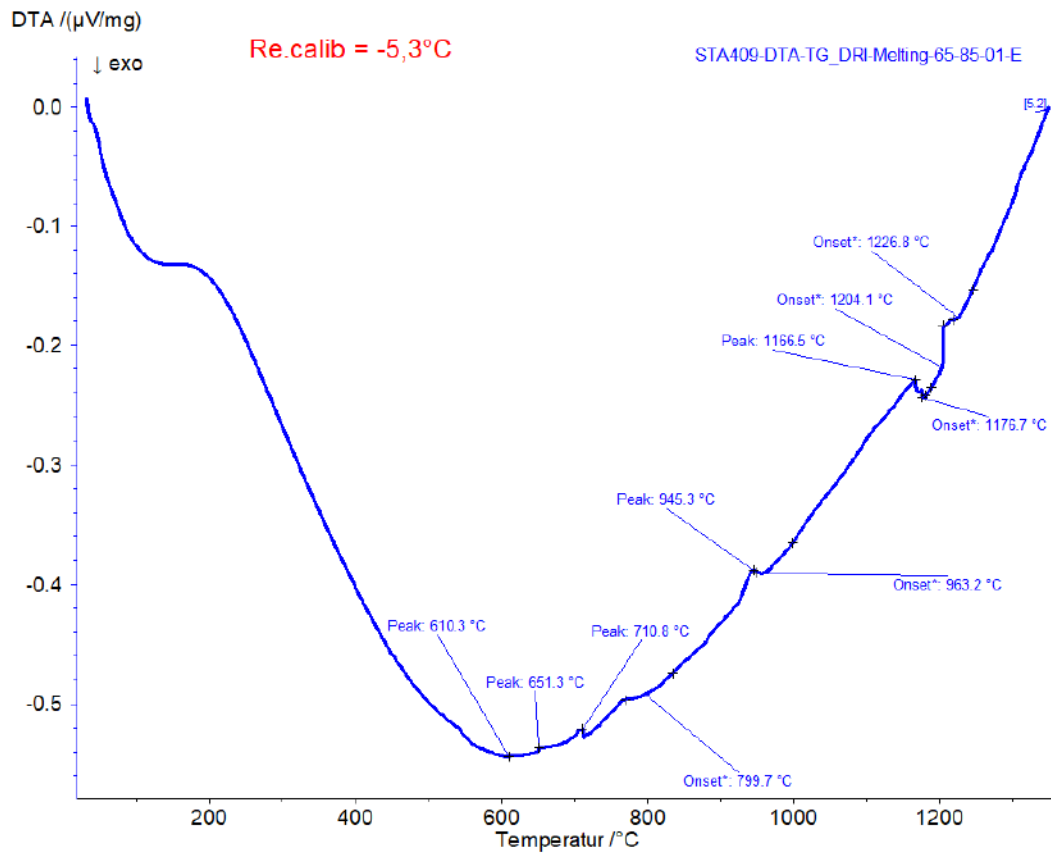


Abbildung A 5: TGA DSC Signale der Probe 65-85-E

A.1.2 Aufheizen von DRI Proben 65-94-A und B

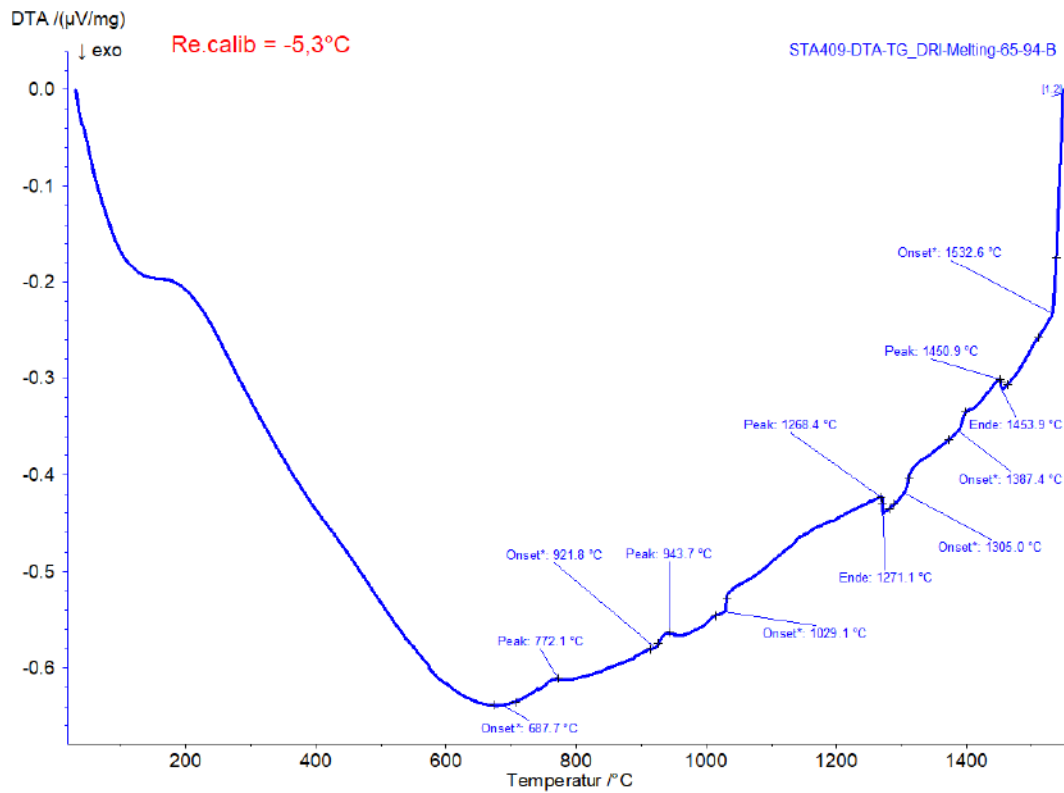


Abbildung A 6: TGA DSC Signale der Probe 65-94-B

A.1.3 Aufheizen von DRI Proben 67-85 A und B

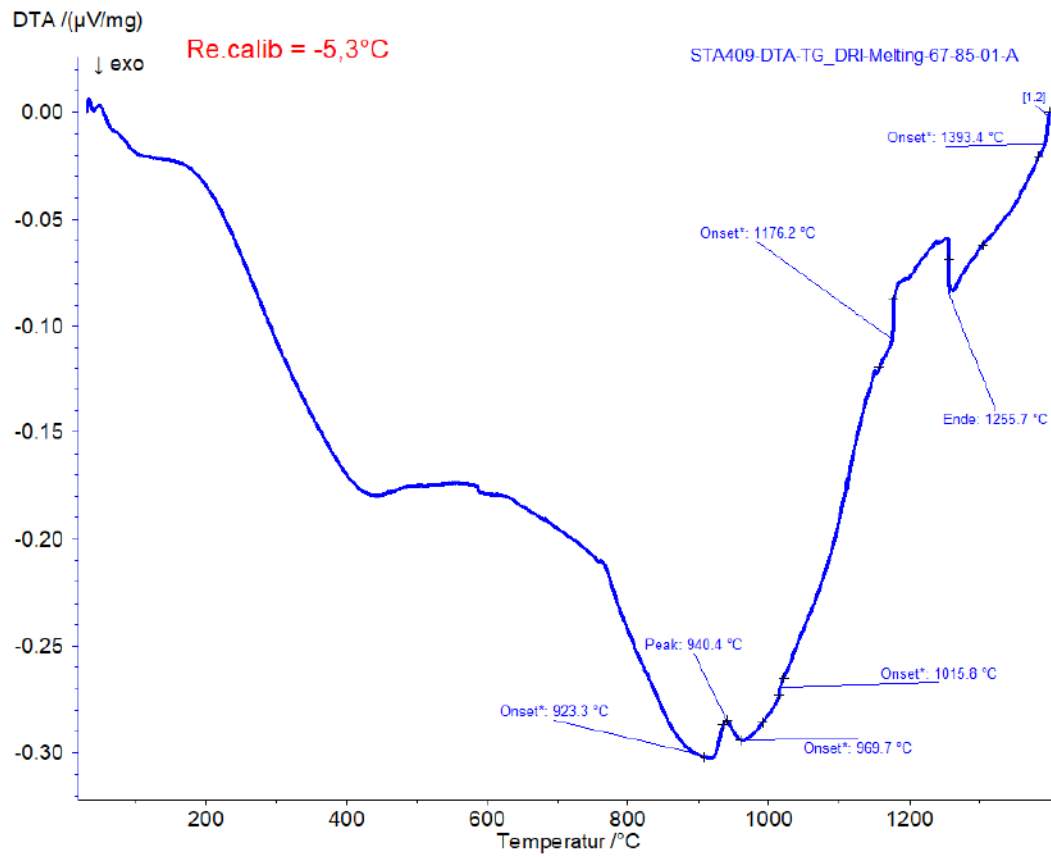


Abbildung A 7: TGA DSC Signale der Probe 67-85-A

A.1.4 Aufheizen von DRI Proben 67-90 A und B

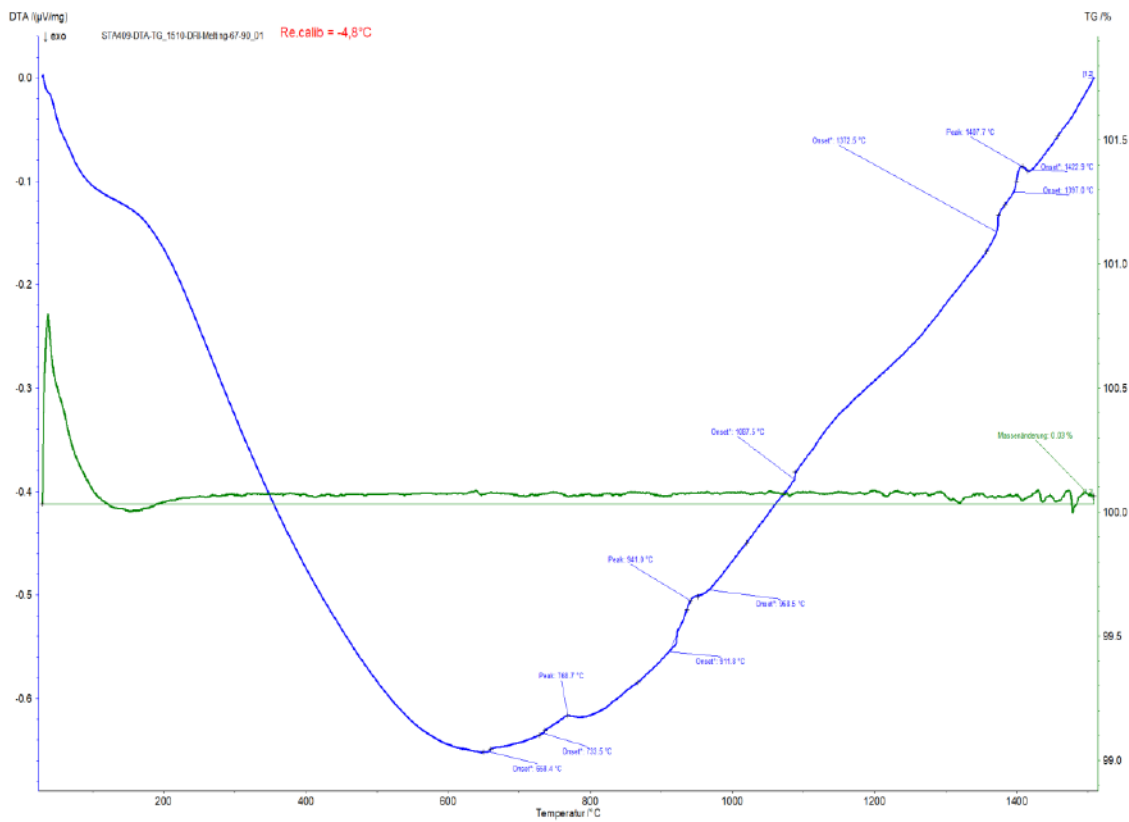


Abbildung A 8: TGA DSC Signale der Probe 67-90-A

A.1.5 Aufheizen von DRI Proben 69-85 A bis E

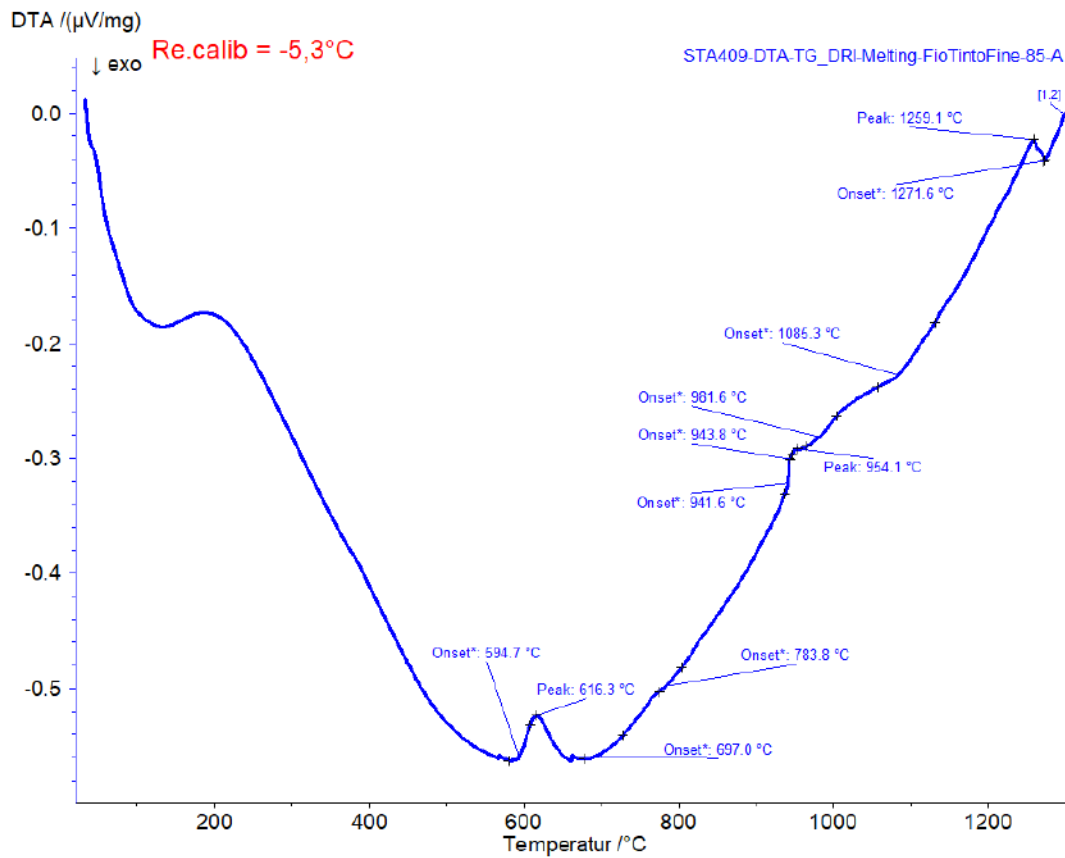


Abbildung A 9: TGA DSC Signale der Probe 69-85-A

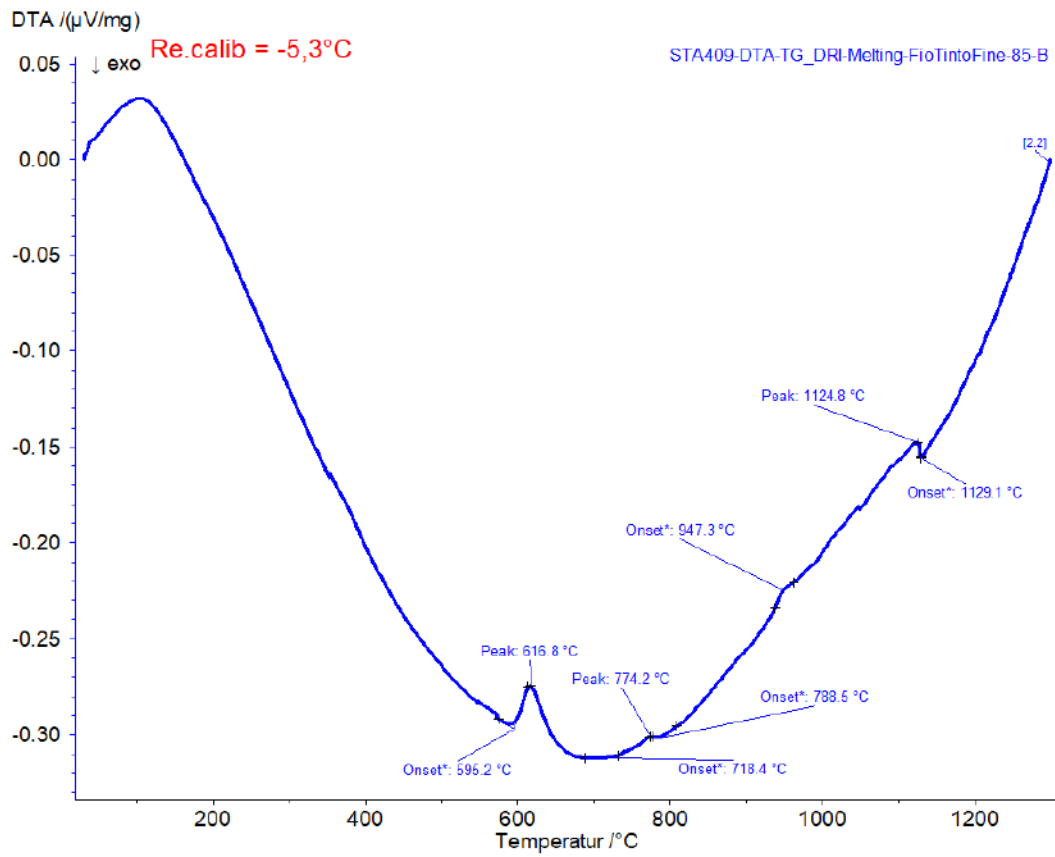


Abbildung A 10: TGA DSC Signale der Probe 69-85-B

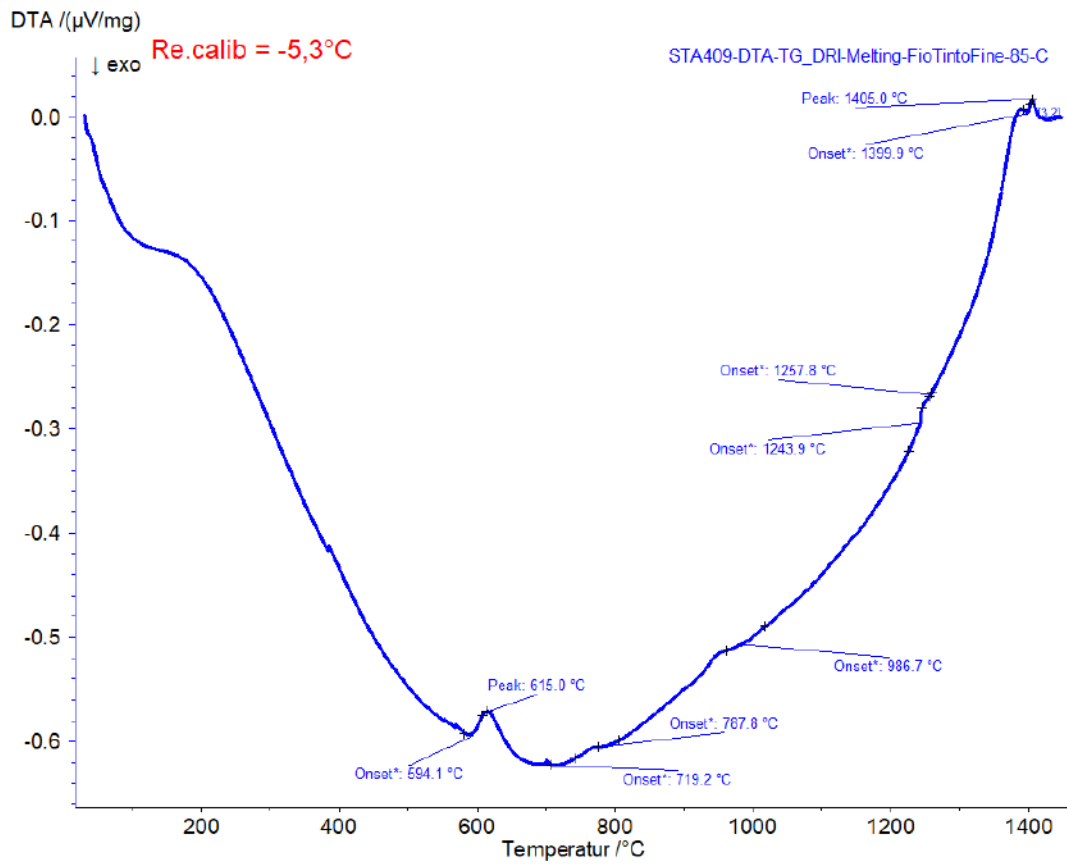


Abbildung A 11: TGA DSC Signale der Probe 69-85-C

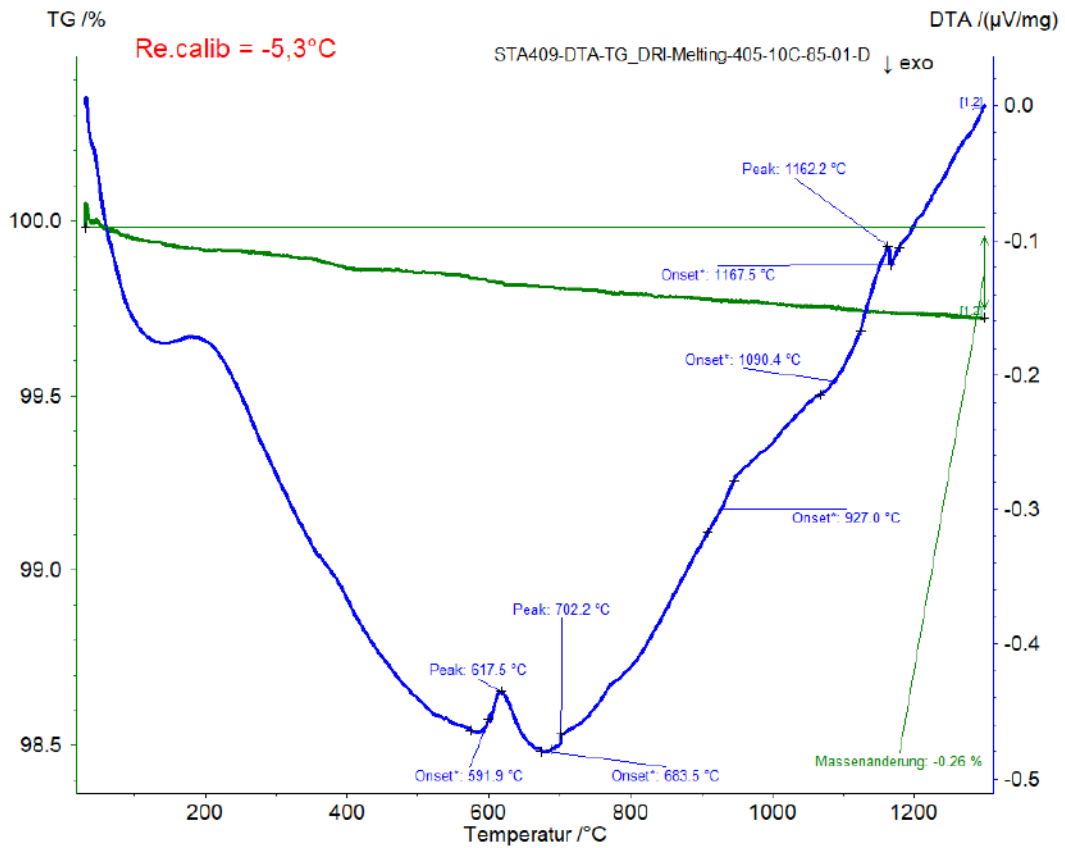


Abbildung A 12: TGA DSC Signale der Probe 69-85-D

A.1.6 Aufheizen von DRI Proben 68-95 A und B

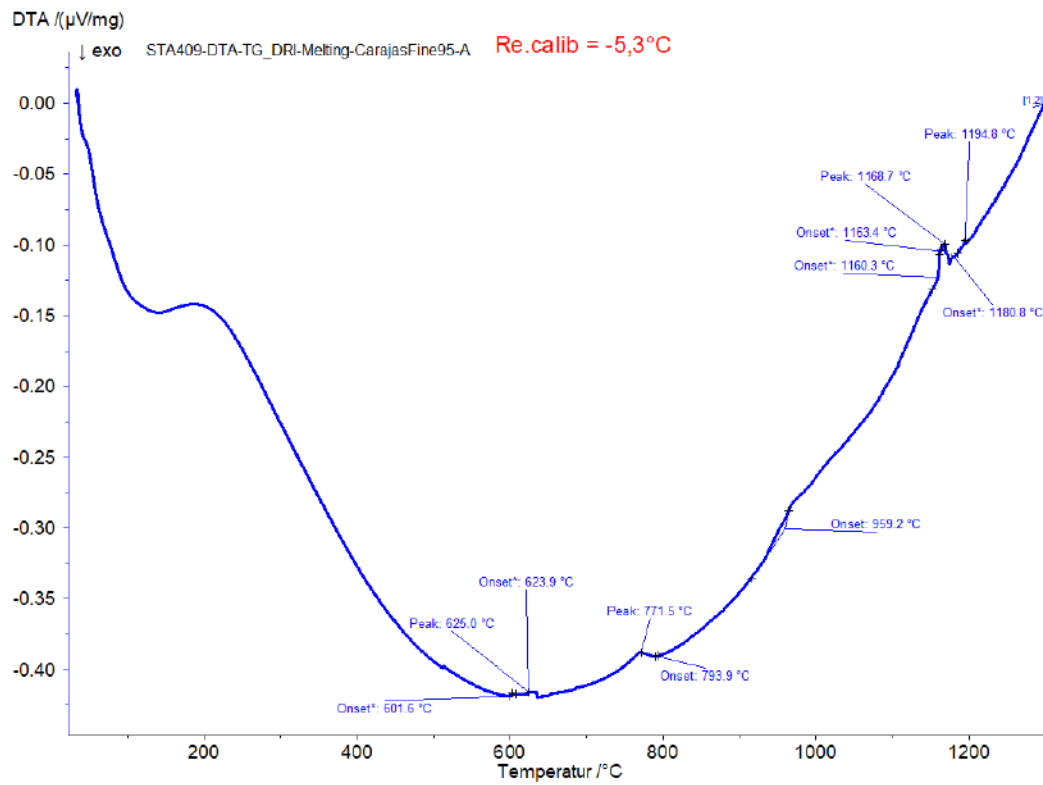


Abbildung A 13: TGA DSC Signale der Probe 68-95-A

A.1.7 Aufheizen von DRI Proben 56-63 A und B

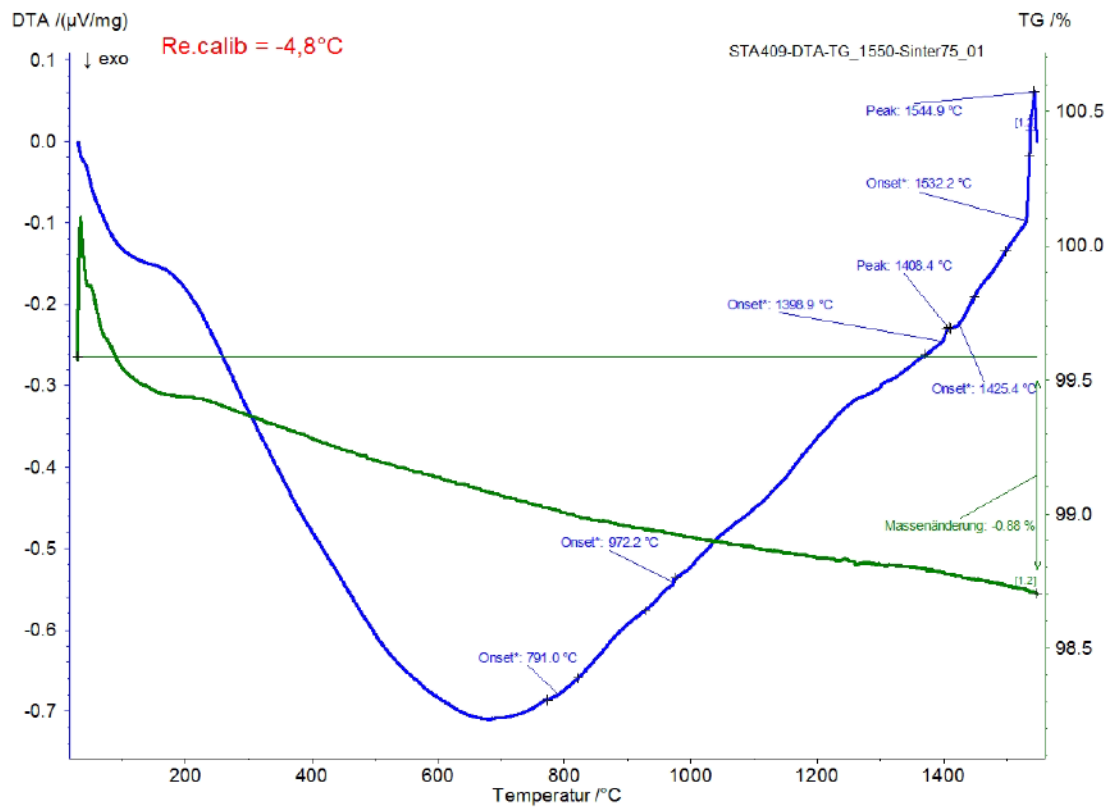


Abbildung A 14: TGA DSC Signale der Probe 56-63-A

A.1.8 Aufheizen von DRI Proben 56-85 A und B

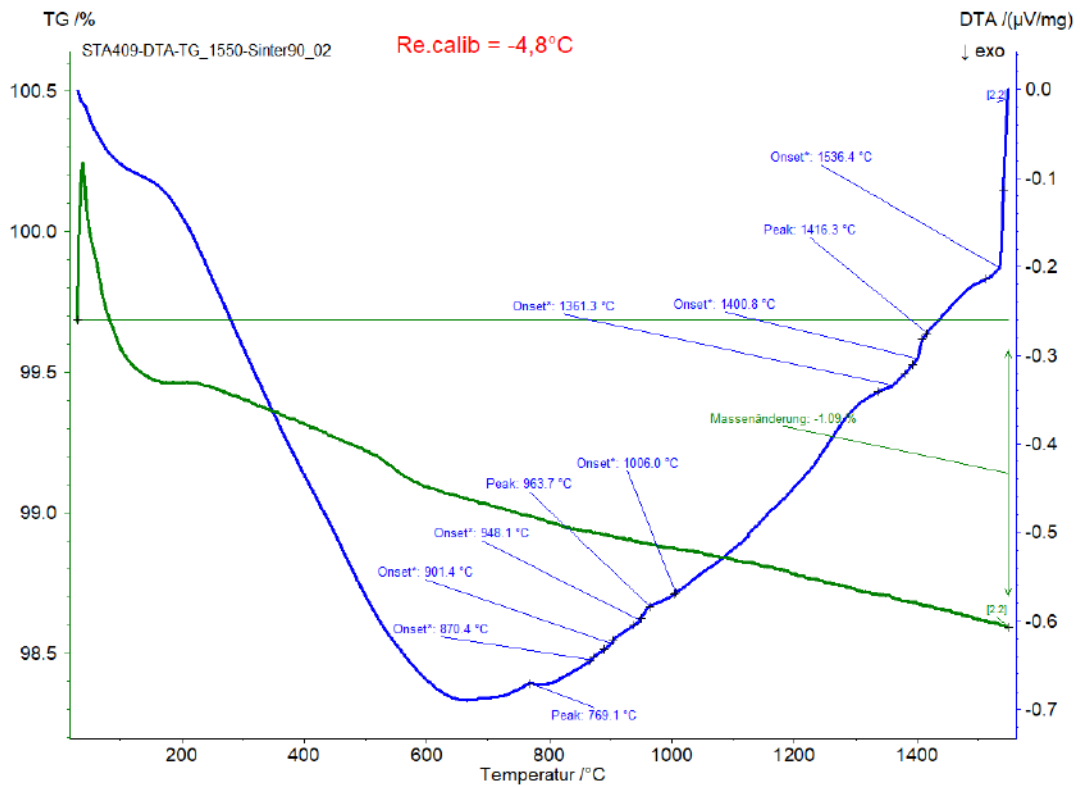


Abbildung A 15: TGA DSC Signale der Probe 56-85-B

A.1.9 Aufheizen von DRI Proben 65-C1 A bis C

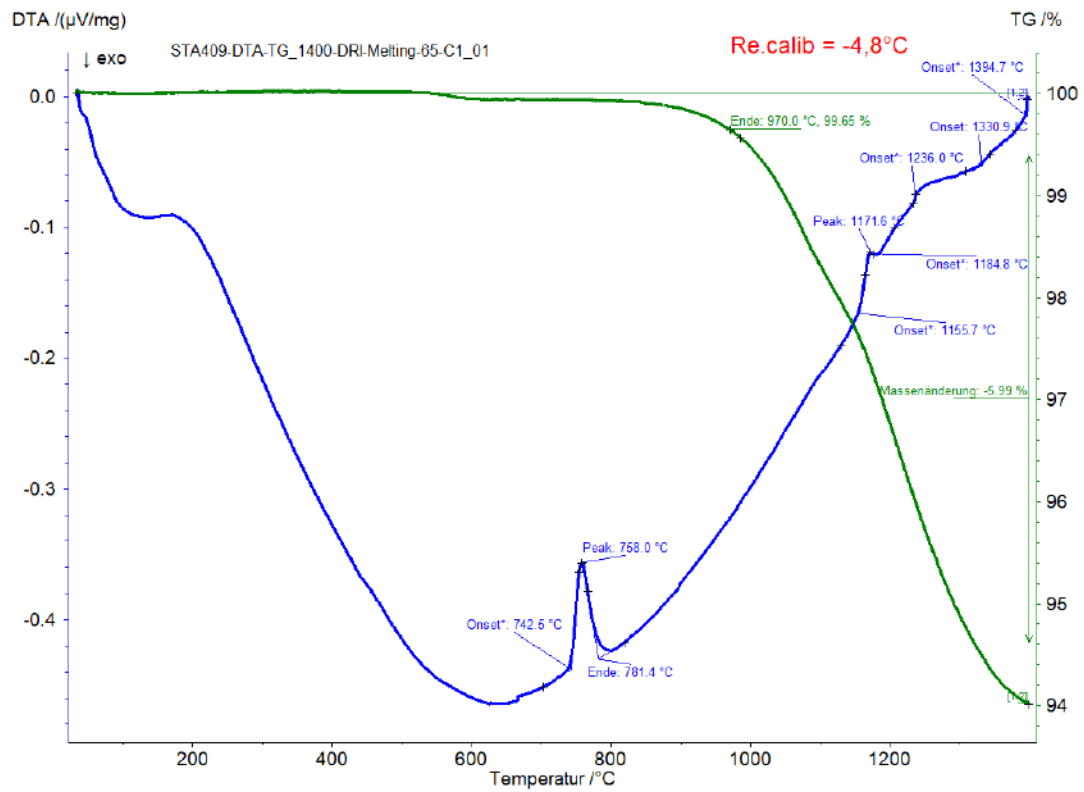


Abbildung A 16: TGA DSC Signale der Probe 65-C1-A

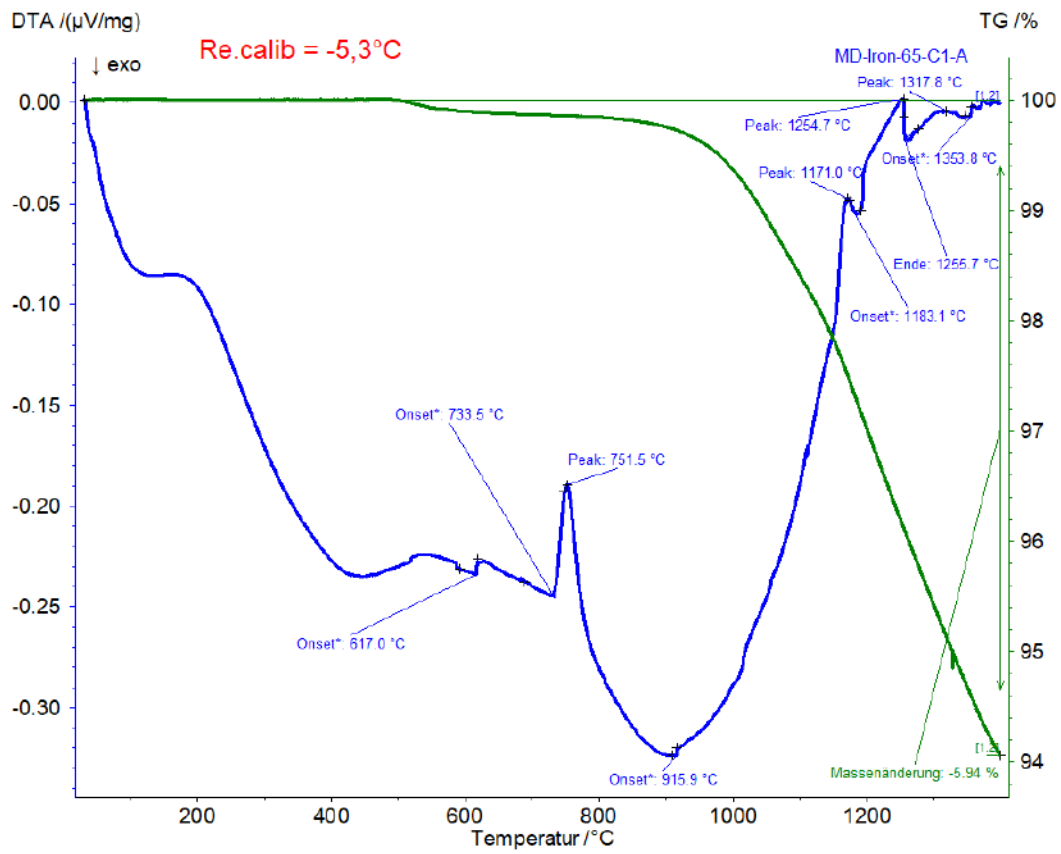


Abbildung A 17: TGA DSC Signale der Probe 65-C1-C

A.1.10 Aufheizen von DRI Proben 65-C4 A bis C

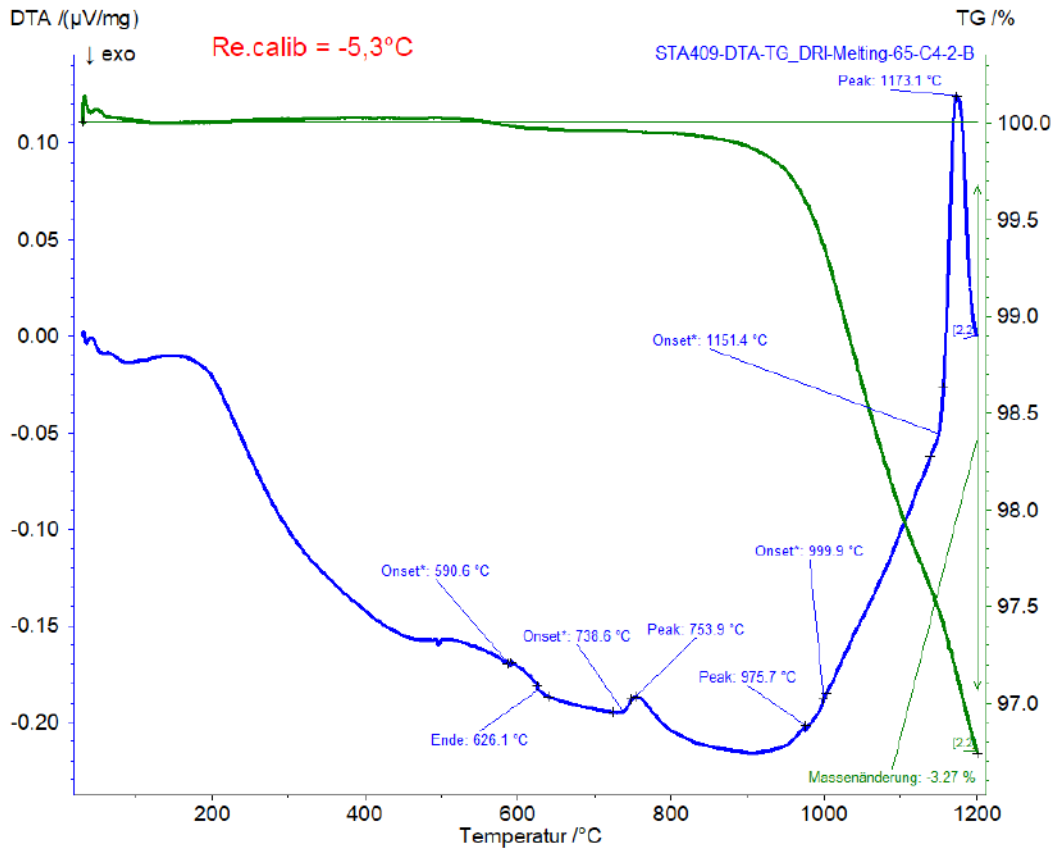


Abbildung A 18: TGA DSC Signale der Probe 65-C4-B

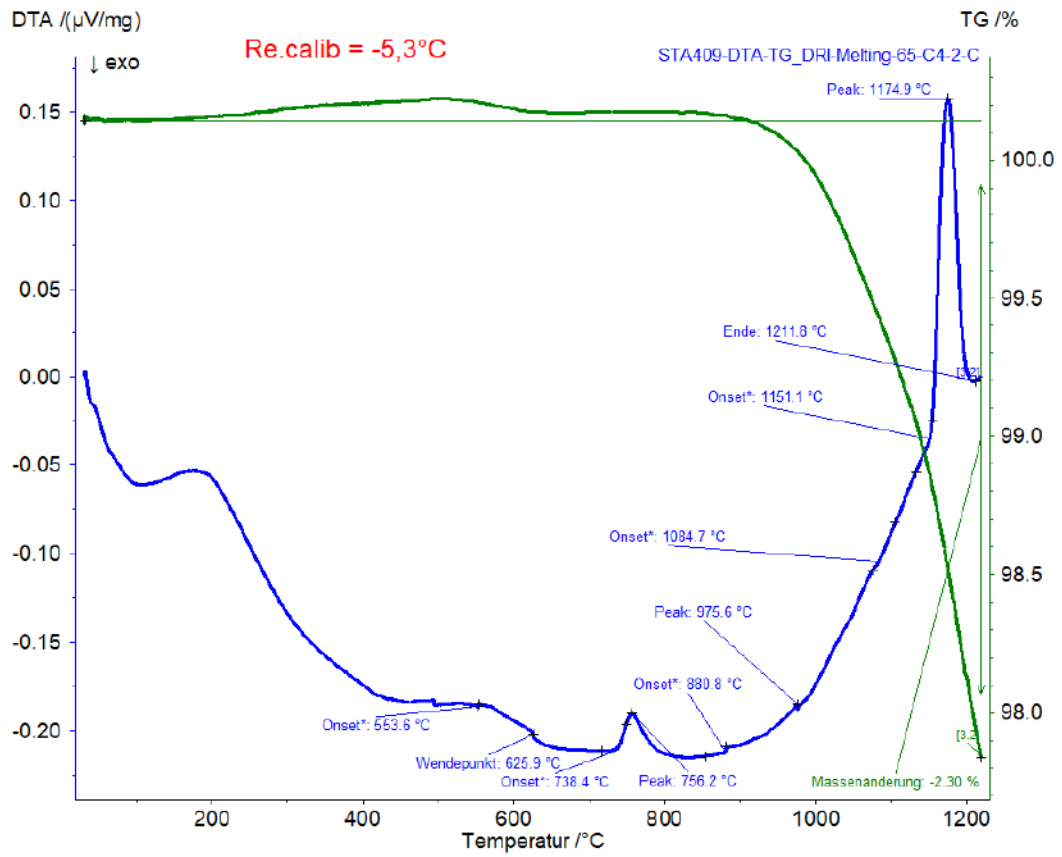


Abbildung A 19: TGA DSC Signale der Probe 65-C4-C

A.1.11 Aufheizen von DRI Proben HBI A und B

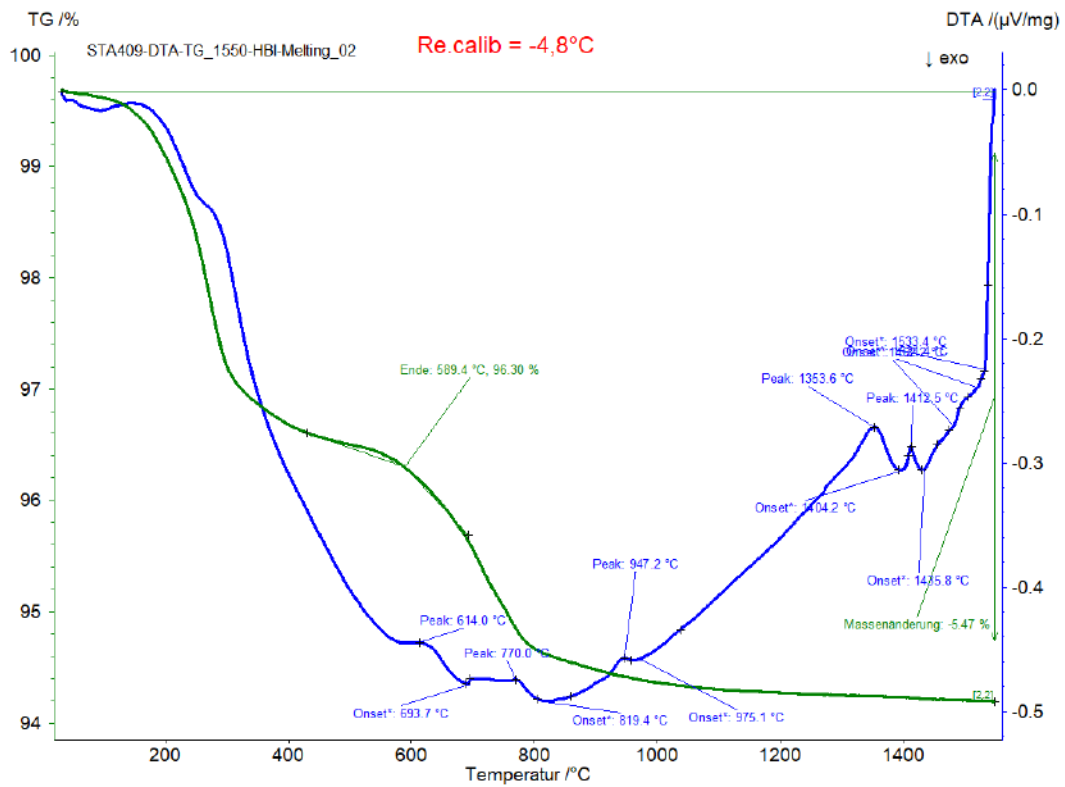


Abbildung A 20: TGA DSC Signale der Probe HBI B

A.2 Messergebnisse Raster Elektronen Mikroskop Anhang

A.1.12DRI 65-85 Probe

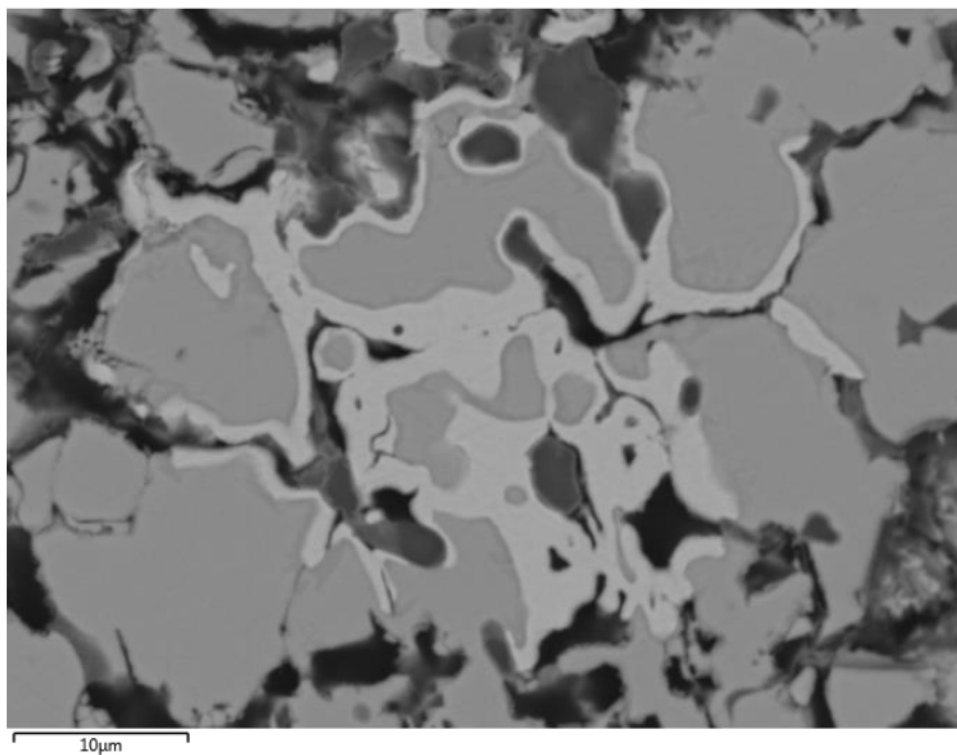


Abbildung A 21: Mikrostruktur Übersicht 65-85 Probe

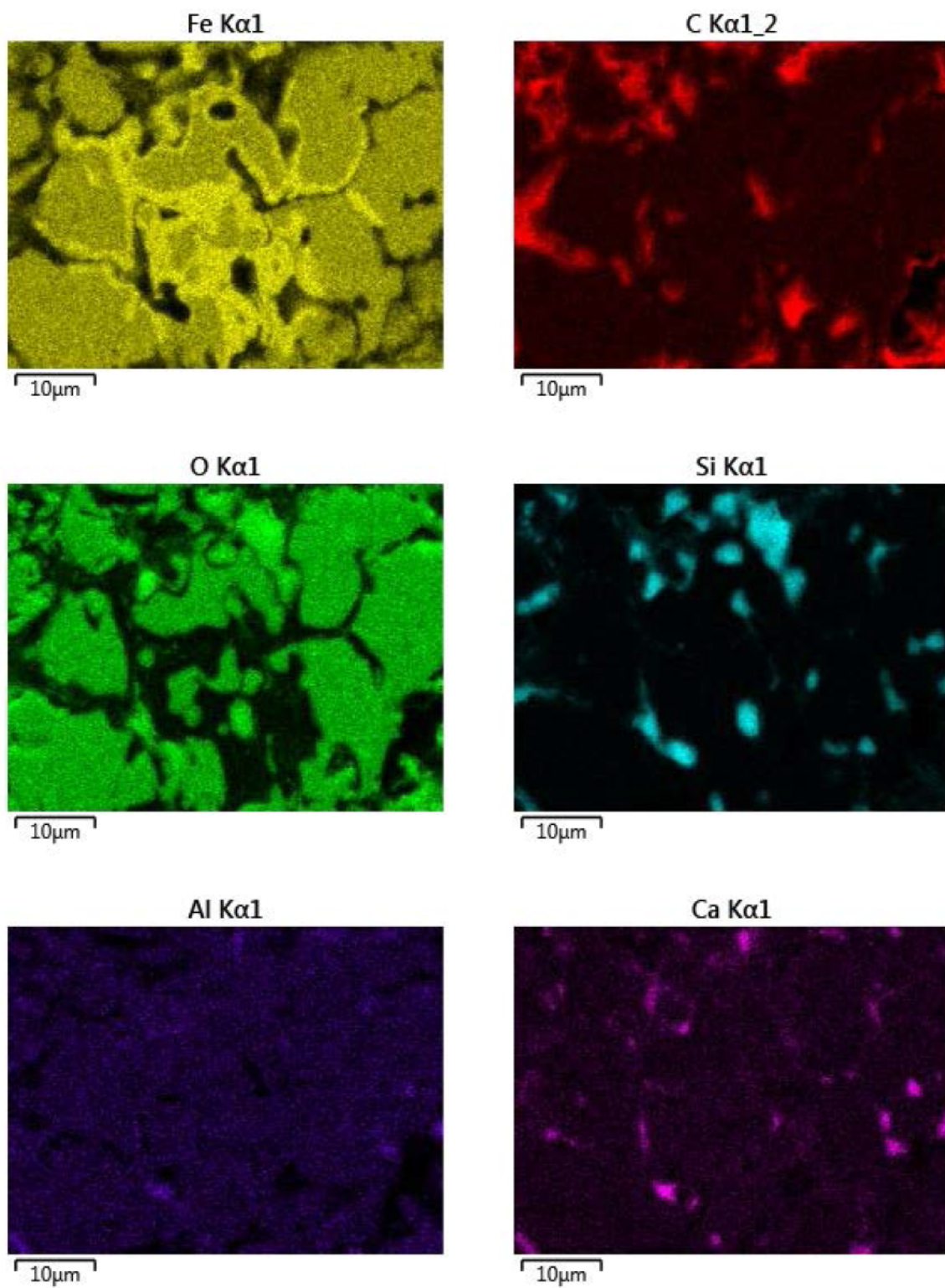


Abbildung A 22: Nachweis von vertretenen Elementen in der Probe DRI 65-85

A.1.13DRI 67-85 Probe

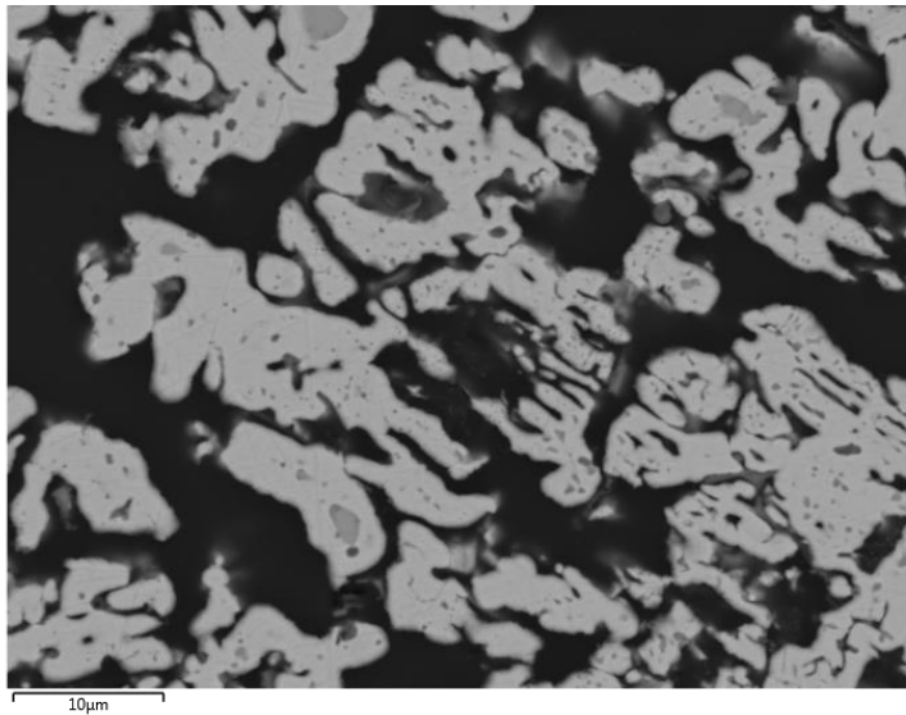


Abbildung A 23: Mikrostruktur Übersicht 67-85 Probe

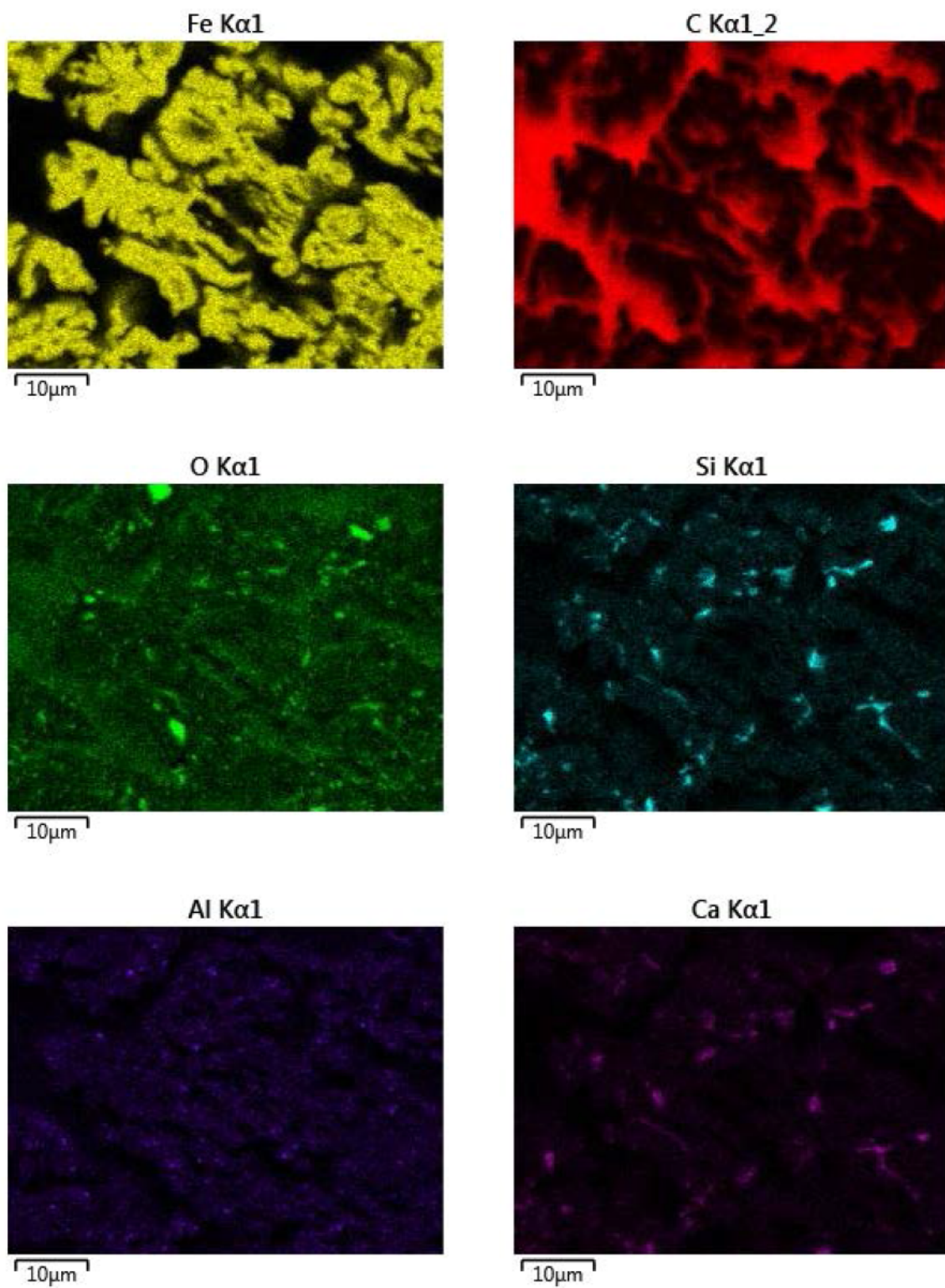


Abbildung A 24: Nachweis von vertretenen Elementen in der Probe DRI 67-85

A.2 Messergebnisse Erhitzungsmikroskop Anhang

A.2.1 Messergebnisse DRI 69-85 Rio Tinto Fines

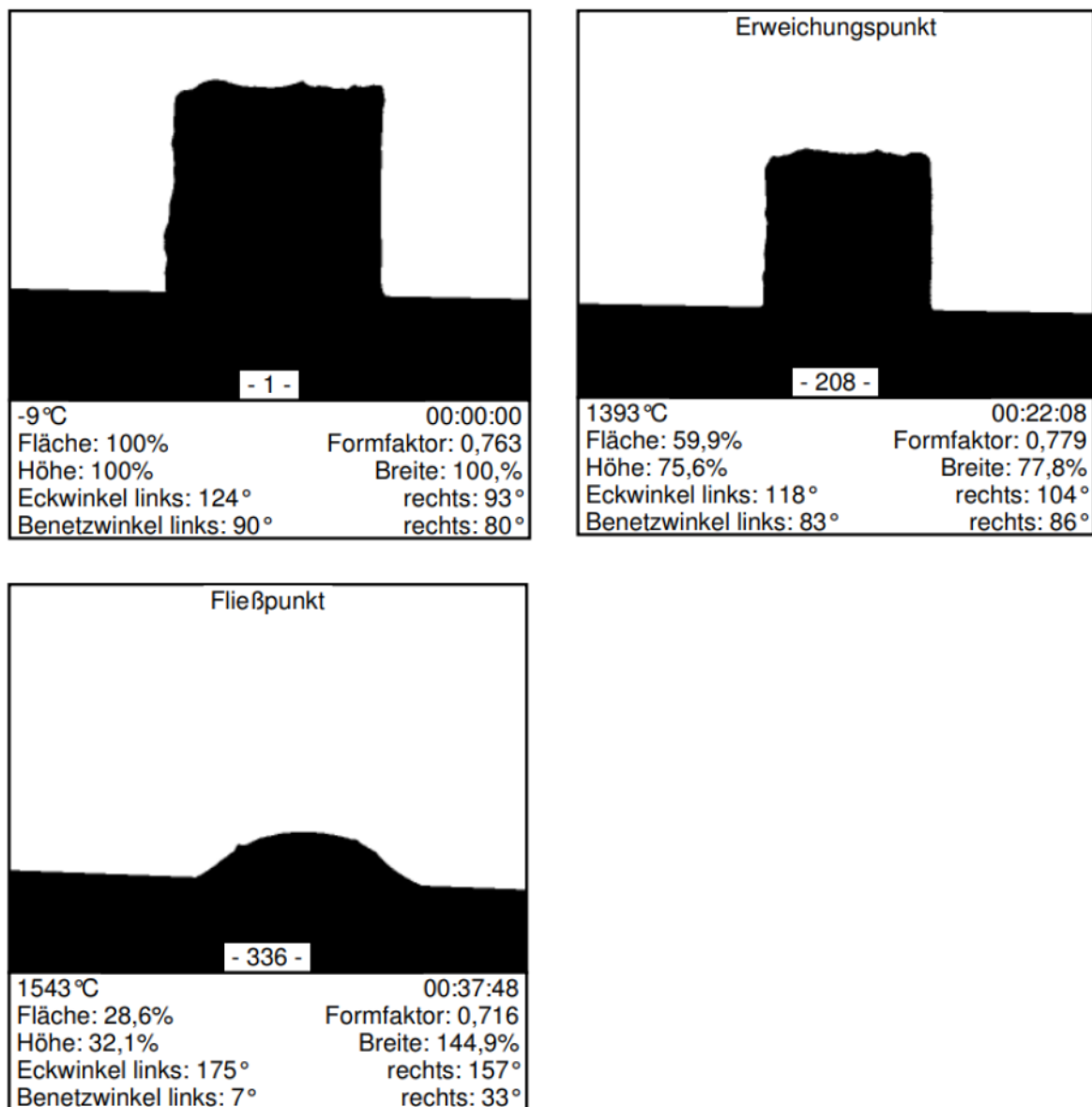


Abbildung A 25: Visuelle Veränderung des Probenquerschnitts DRI Rio Tinto Versuch 2 in Abhängigkeit der Temperatur

A.2.2 Messergebnisse DRI 65-85

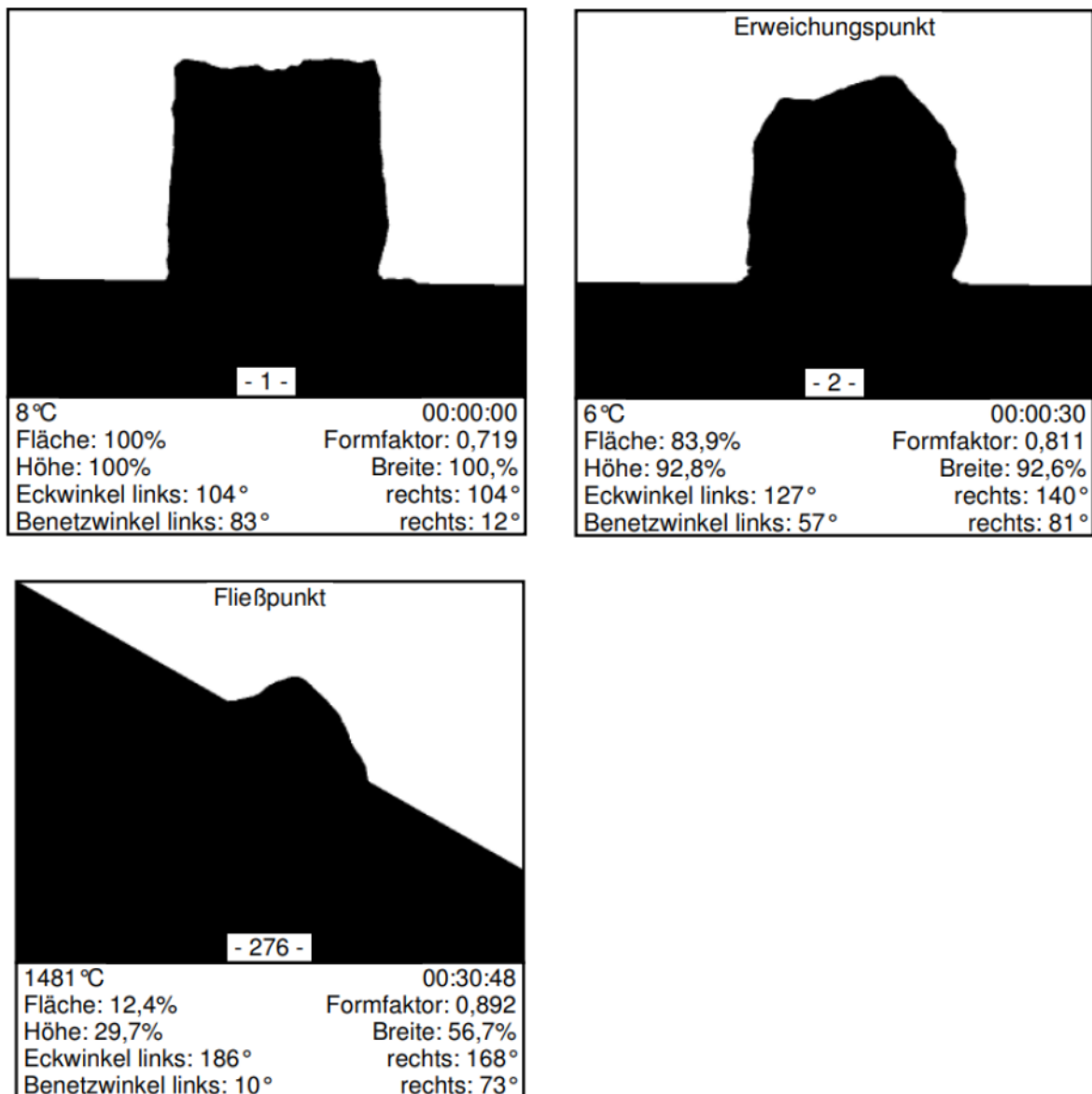


Abbildung A 26: Visuelle Veränderung des Probenquerschnitts DRI 65-85 Versuch 2 in Abhängigkeit der Temperatur mit Zerfall durch Argonstrom bei Raumtemperatur