



# **Entwicklung einer Methodik zur Bewertung der morphologischen Veränderung von Feineisenerzen während der Reduktion im Wirbelschichtprozess**

Masterarbeit

eingereicht von

Anton Pichler, BSc.

am Lehrstuhl für Metallurgie an der Montanuniversität Leoben  
zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur

in der Studienrichtung Metallurgie

Leoben, Oktober 2012





## **Aufgabenstellung für die Masterarbeit**

**Kandidat: Hr. Anton Pichler, BSc**

### **Entwicklung einer Methodik zur Bewertung der morphologischen Veränderung von Feineisenerzen während der Reduktion im Wirbelschichtprozess**

Aufgrund ökologischer und ökonomischer Erfordernisse wurden in den letzten Jahrzehnten Verfahren zur Eisenherstellung als alternative Hochofenroute entwickelt. Einige dieser Verfahren verwenden die Wirbelschichttechnologie zur Eisenerzreduktion. Um dieses Verfahren unter verschiedensten Prozessbedingungen zu erforschen und zu optimieren, wurde am Lehrstuhl für Metallurgie eine Wirbelschichtversuchsanlage installiert. Nach erfolgreichen Testserien soll nun zum tieferen Verständnis des Reduktionsfortschrittes hinsichtlich des morphologischen Verhaltens der verschiedenen Eisenerze ein Probenahme-System installiert werden, anhand dessen während des Prozesses Proben entnommen und charakterisiert werden können.

Ziel dieser Arbeit ist es einerseits, ein System bzw. die dazugehörige Methodik zur Probenahme zu entwickeln und andererseits, die aus dem Prozess entnommenen Proben von verschiedenen Eisenerzen hinsichtlich ihres morphologischen Reduktionsfortschrittes zu beschreiben.

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

- Grundlagen der Reduktion und der chemischen Analyse von Eisenerzen
- Verfahrenstechnik der Eisenerzreduktion mittels Wirbelschichtverfahren
- Beschreibung des 160 mm Wirbelschichtreaktors am Lehrstuhl für Metallurgie
- Grundlagen der morphologischen Bewertung von Eisenerzen (Mikroskopie, Normen, Sichtung der Literatur/Veröffentlichungen zu diesem Themengebiet).
- Erarbeitung und Beschreibung der Methodik der Probenahme bzw. Installation des Probenahme-Systems
- Dokumentation der auszuwertenden Versuche und morphologische Beschreibung der reduzierten Erzproben über den Verlauf der einzelnen Prozessstufen

Betreuung: Dipl. Ing. Michael Skorianz

Leoben, März 2012

Prof. Johannes Schenk

## Kurzfassung

Die Reduktion von Feineisenerzen mittels Wirbelschichttechnologie stellt eine alternative Route zur Herstellung von metallischem Eisen dar. Ein Reaktor zur Untersuchung und Optimierung dieses Verfahrens ist am Lehrstuhl für Metallurgie in Form einer Wirbelschichtretorte für Feinerze installiert. Basierend auf den Ergebnissen soll der Prozess besser verstanden und Erkenntnisse zur Optimierung von industriellen Verfahren gewonnen werden. Zur Erforschung der morphologischen Änderungen des Eisenerzes während der Reduktion wurde ein Teilprobenahmesystem entwickelt. Durch Festlegen einer standardisierten Methodik konnte ein reproduzierbarer Versuchsablauf definiert und sechs Standardversuche mit unterschiedlichen Erzen durchgeführt werden. Die entnommenen Proben wurden auf ihre chemischen Zusammensetzungen und morphologischen Charakteristiken hin untersucht. Die Ergebnisse ermöglichen die Bestimmung der morphologischen Entwicklung von Feineisenerzen während der Reduktion im Wirbelschicht-Prozess.

## Abstract

The reduction of iron ore fines by means of the fluidized bed technology has become an alternative route of ironmaking. To investigate the reduction behavior of these ores and to improve fluidized bed processes, a lab scale fluidized bed facility has been installed at the Chair of Metallurgy / Montanuniversität Leoben. In order to determine the morphological evolution of iron ore during the reduction process, a sampling system has been developed. After the definition of a standard-process, six globally traded iron ore fines were tested under the same process conditions. Samples were extracted during the tests and analyzed regarding their chemistry and morphology. The results enable the determination of the morphological evolution of iron ore fines during the reduction in fluidized bed processes.

## Eidesstattliche Erklärung

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

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

---

Datum

---

Anton Pichler

## Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen Personen bedanken, die zur Erstellung dieser Masterarbeit beigetragen haben.

Ein besonderer Dank gebührt meinem Betreuer, Herrn **Dipl.-Ing. Michael Skorianz**, für die unzähligen Stunden, die er mir mit Rat und Tat zur Seite gestanden ist. Er zeigte sich sowohl als zuvorkommender Kollege, auf dem man auch über den Rahmen der Arbeitszeit hinaus zurückgreifen konnte, als auch als Lehrer, der sein Wissen mit Engagement zu vermitteln wusste.

Weiters bedanke ich mich beim gesamten Kollegium am Lehrstuhl für Metallurgie, allen voran Herrn **Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.tech. Johannes Schenk**, und den Kollegen am Lehrstuhl für Geologie und Lagerstättenkunde, im Besonderen bei **Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Heinrich Mali**, für die Möglichkeiten, die mir an der Universität geboten wurden und für die stete Hilfsbereitschaft während der Erstellung meiner Masterarbeit und der Tätigkeit im Reduktionsmetallurgie-Technikum.

Besten Dank auch an meine zahlreichen Studienkollegen, die mir nicht nur die Studienzeit lebenswert machten, sondern auch durch anregende Diskussionen mein Interesse an der Metallurgie stets vertieften.

Besonderer Dank gebührt darüber hinaus meiner Familie und meiner Partnerin, welche mich während meines Studiums in Leoben auf jede mögliche Weise unterstützt haben.

Ich bedanke mich mit einem herzlichen **Glück Auf!**

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung .....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>II</b>
<b>Eidesstattliche Erklärung .....</b>	<b>III</b>
<b>Danksagung.....</b>	<b>IV</b>
<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>V</b>
<b>Akronyme.....</b>	<b>VII</b>
<b>Allgemeine Formelzeichen .....</b>	<b>X</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>XIII</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>XVII</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen der Eisenerz-Reduktion in einem Wirbelschichtreaktor .....</b>	<b>2</b>
2.1 Grundlagen der Eisenerzreduktion .....	3
2.1.1 Grundlagen der Eisenoxide .....	4
2.1.2 Indirekte und direkte Reduktion .....	6
2.1.3 Vorgänge am einzelnen Partikel und dessen Morphologieänderungen.....	11
2.1.4 Reduktionsgrad und Metallisierung .....	14
2.2 Grundlagen der Wirbelschichttechnologie.....	16
2.3 Analyse von Eisenerzen .....	19
2.3.1 Chemische Analyse .....	20

2.3.2	Siebanalyse .....	21
2.3.3	Morphologische Analyse (LIMI) .....	22
<b>3</b>	<b>Anwendungen der Wirbelschichtreduktion bei Feinerzen .....</b>	<b>27</b>
3.1	Wirbelschichtreaktor am Lehrstuhl für Metallurgie.....	27
3.2	Industrielle Anwendung von Wirbelbettreaktoren zur Eisenerzreduktion .....	29
<b>4</b>	<b>Methodik der Teilprobenahme und morphologische Auswertung .....</b>	<b>34</b>
4.1	Entwicklung einer Methodik zur Probenahme - Problematik und standardisierter Versuchsablauf .....	34
4.2	Probenahmesystem und Methodik.....	37
4.3	Eingesetzte Eisenerze – Morphologische Untersuchung .....	42
4.3.1	Hamersley.....	43
4.3.2	Kiruna (LKAB).....	45
4.3.3	RobeRiver.....	47
4.3.4	Erzberg .....	48
4.3.5	MarraMamba (MAC).....	50
4.3.6	Pilbara (PB) .....	51
4.4	Erzmorphologie während der Reduktion .....	52
4.4.1	Hamersley.....	52
4.4.2	Kiruna (LKAB).....	59
4.4.3	RobeRiver .....	63
4.4.4	Erzberg .....	67
4.4.5	MarraMamba (MAC).....	74
4.4.6	Pilbara (PB) .....	77
4.5	Vergleich mit Ergebnissen aus der Literatur.....	81
4.6	Diskussion der Ergebnisse .....	85
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>91</b>
	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>95</b>
<b>A</b>	<b>Systematik des Standardversuchs - flowsheet.....</b>	<b>A-1</b>

# Akronyme

A	Austria (Österreich)
AUS	Australien
BF	Blast Furnace (Hochofen)
BOF	Basic Oxygen Furnace (LD-Konverter)
CA	Chemische Analyse
D	Deutschland
DIN	Deutsches Institut für Normung
DIOS	Direct Iron Ore Smelting Reduction
DR	Direktreduktion
DRI	Direct Reduced Iron
EAF	Electric Arc Furnace (Elektrolichtbogenofen)
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
F	Frankreich
FIOR	Fluosolid Iron Ore Reduction
GB	Großbritannien
GOD	Gas Oxidation Degree (Gasoxidationsgrad)
H	Hämatit
HBI	Hot Briquetted Iron
HCI	Hot Compacted Iron

---

HIB	High Iron Briquet
hy	hypideomorph
I	Iron (Eisen)
id	ideomorph
ITA	Italien
J	Japan
KOR	Korea (Süd-)
KGV	Korngrößenverteilung
LKAB	Luossavaara Kiirunavaara Aktie Bolag
L	Limonit
LIMI	Lichtmikroskop
LOI	Loss On Ignition (Glühverlust)
M	Magnetit
MAC	MarraMamba Area C
MG	Metallisierungsgrad
Mr	Martit
MPH	Micro Platy Hematite
PB	Pilbara Blend
PCI	Pulverized Coal Injection
R	Russland
R1	Reduktionsphase 1
R2	Reduktionsphase 2
R3	Reduktionsphase 3
R4	Reduktionsphase 4
RD	Reduction Degree (Reduktionsgrad)
RE	Roheisen
RED	Richardson-Ellingham-Diagramm
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RG	Reduktionsgrad
RO	Raw Ore (Roherz)

S	Siderit
SWE	Schweden
SR	Schmelzreduktion
SS	Subsample (Teilprobe)
USA	United States of America (Vereinigte Staaten von Amerika)
VAI	Voest Alpine Industrieanlagenbau
VEN	Venezuela
W	Wüstit
WS	Wirbelschicht
xe	xenomorph

## Allgemeine Formelzeichen

Ar	Archimedeszahl
$d_m$	mittlerer Korndurchmesser
$d_p$	Partikeldurchmesser
Fr	Froudezahl
g	Erdbeschleunigung
H	Höhe der Schüttsäule
K	Kehrwert der Archimedeszahl
Lj	Ljaszenkozahl
M	Ljaszenkozahl
m	Masse
$\Delta m$	Massendifferenz
$\Delta p$	Differenzdruck
Re	Reynoldszahl
t	Zeit
T	Temperatur
w	Strömungsgeschwindigkeit
$w_0$	Leerrohrgeschwindigkeit
$w_A$	Strömungsgeschwindigkeit am Austragspunkt

---

$w_L$	Strömungsgeschwindigkeit am Lockerungspunkt
$\alpha$	Wärmeübergangszahl
$\varepsilon$	Lückengrad der Schüttung
$\rho_f$	Dichte des Fluids
$\rho_s$	Dichte des Feststoffs
$\nu$	kinetische Viskosität
$Al_2O_3$	Aluminiumoxid
C	Kohlenstoff
Ca	Kalzium
CaO	Kalziumoxid
CH <sub>4</sub>	Methan
CO	Kohlen(stoff)monoxid
CO <sub>2</sub>	Kohlen(stoff)dioxid
Fe	Eisen
Fe <sup>2+</sup>	zweiwertiges Eisenion
Fe <sup>3+</sup>	dreiwertiges Eisenion
Fe <sub>ges</sub>	Gesamteisen
Fe <sub>met</sub>	metallisches Eisen
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hämatit
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Magnetit
FeO	Wüstit
FeO(OH)	Limonit
Fe <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Siderit
H <sub>2</sub>	Wasserstoff
H <sub>2</sub> O	Wasser
HCl	Salzsäure

HNO <sub>3</sub>	Salpetersäure
KMnO <sub>4</sub>	Kaliumpermanganat
KOH	Kalilauge
Mg	Magnesium
MgO	Magnesiumoxid
Mn	Mangan
N <sub>2</sub>	Stickstoff
P	Phosphor
S	Schwefel
SiO <sub>2</sub>	Siliziumoxid
TiO <sub>2</sub>	Titanoxid

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Richardson- Ellingham- Diagramm (RED) für Eisenoxide [6,7].....	3
Abbildung 2-2: binäres System Eisen-Sauerstoff [6] .....	4
Abbildung 2-3: Baur-Glaessner Diagramm für CO/CO <sub>2</sub> -Gemische [22].....	8
Abbildung 2-4: Baur-Glaessner-Diagramm für H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O-Gemische [23].....	9
Abbildung 2-5: Kombination von Baur-Glaessner-Diagrammen mit C- und H-hältigem Reduktionsgas [21].....	10
Abbildung 2-6: Chemische und physikalische Vorgänge am Eisenerz-Partikel [6] .....	11
Abbildung 2-7: Unterschied zwischen dichtem und porösen Partikel .....	13
Abbildung 2-8: Anteile an eisenhaltigen Phasen während der Reduktion bezogen auf ein Mol Fe .....	16
Abbildung 2-9: Druckverlust über Strömungsgeschwindigkeit in einem Gas-Feststoffreaktor [30,31] .....	17
Abbildung 2-10: Zustandsdiagramm für Partikel in Gas-Feststoffsysteme [35].....	18
Abbildung 2-11: Siebkurve für unterschiedliche Schüttgüter [41] .....	22
Abbildung 2-12: hämatitisches Eisenerz mit ideomorphen (id), hypideomorphen (hy) und xenomorphen (xe) Hämatiten [28,43].....	23
Abbildung 2-13: gegitterter Martit (dunkel) und Hämatitgitter (hell) [28,43].....	24
Abbildung 2-14: dunkler Limonit und heller Hämatit (entwässerter Limonit) [28,43] .....	25
Abbildung 2-15: xenomorpher Magnetit (dunkel) mit Hämatitrand (hell) [43].....	25

Abbildung 2-16: Wüstit (grau) mit verteilten Eisenkeimen (weiß) [28].....	26
Abbildung 3-1: grobe Unterteilung der Gesamtanlage anhand einer realen Abbildung [44] .....	28
Abbildung 3-2: Verfahrensrouten zur Rohstahlherstellung [45] .....	29
Abbildung 3-3: schematische Darstellung des FINEX®- Verfahrens [51] .....	30
Abbildung 4-1: Betriebsfeld und fluidisiertes Kornband im Reh-Diagramm [36,50].....	36
Abbildung 4-2: Betriebspunkte der WS im Baur-Glaessner-Diagramm [60] .....	37
Abbildung 4-3: Layout des Probenahmesystems .....	38
Abbildung 4-4: Probenahmesystem am 160 mm Wirbelschichtreaktor.....	39
Abbildung 4-5: Vorbereitung Probenahmesystem.....	39
Abbildung 4-6: Probenahme während Versuch.....	40
Abbildung 4-7: Ausbau und Teilprobennachbereitung.....	41
Abbildung 4-8: Herkunft der Feinerze am Lehrstuhl für Metallurgie.....	42
Abbildung 4-9: Hamersley-Eisenerz.....	43
Abbildung 4-10: Hamersley-Erz unter dem Lichtmikroskop.....	44
Abbildung 4-11: Magnetiterz aus Kiruna .....	45
Abbildung 4-12: Kiruna-Erz unter dem Lichtmikroskop .....	46
Abbildung 4-13: RobeRiver-Eisenerz.....	47
Abbildung 4-14: RobeRiver-Erz unter dem Lichtmikroskop .....	47
Abbildung 4-15: Erzberg-Erz.....	48
Abbildung 4-16: Erzberger Eisenerz unter dem Lichtmikroskop.....	49
Abbildung 4-17: MarraMamba- Erz .....	50
Abbildung 4-18: MarraMamba unter dem Lichtmikroskop .....	50
Abbildung 4-19: Pilbara .....	51
Abbildung 4-20: Pilbara unter dem Mikroskop.....	51
Abbildung 4-21: Reduktion von Hamersley-Erz.....	53
Abbildung 4-22: Reduktionsgradkurve- Hamersley [65] .....	54
Abbildung 4-23: Hamersley-Erz nach R3.....	55

Abbildung 4-24: Risse im Erz nach R2.....	56
Abbildung 4-25: Hamersley-Erz nach R1 .....	57
Abbildung 4-26: homogen verteilte, helle Eisenkeime in dunklerer Wüstitmatrix nach R1 .	57
Abbildung 4-27: Unterschiedliches Reduktionsverhalten von Korngrößenfraktionen.....	58
Abbildung 4-28: Reduktionsverhalten von unterschiedlichen Strukturtypen .....	58
Abbildung 4-29: Reduktion von Kiruna-Erz .....	59
Abbildung 4-30: Reduktionsgradkurve- Kiruna.....	60
Abbildung 4-31: Wüstitschale um Magnetitkern .....	61
Abbildung 4-32: Wüstitsaum um Magnetitkern nach R2.....	62
Abbildung 4-33: Kiruna-Erz nach R1.....	62
Abbildung 4-34: unterschiedliche Körner aus Kiruna-Erz nach R1 .....	63
Abbildung 4-35: Reduktion von RobeRiver-Erz.....	64
Abbildung 4-36: Reduktionsgradkurve- RobeRiver [65] .....	65
Abbildung 4-37: Magnetitumwandlung im RobeRiver-Erz nach R3 .....	65
Abbildung 4-38: Wüstit im RobeRiver-Erz.....	66
Abbildung 4-39: RobeRiver im R1-Stadium.....	67
Abbildung 4-40: Reduktion von Erzberg-Erz .....	68
Abbildung 4-41: Reduktionsgradkurve- Erzberg [65].....	69
Abbildung 4-42: Magnetit aus der ursprünglichen Karbonatstruktur .....	70
Abbildung 4-43: Wüstitstadium des Erzberg-Erzes .....	70
Abbildung 4-44: Eisenwölkchen nach der R3-Stufe .....	71
Abbildung 4-45: Siderit nach der Stufe R3.....	72
Abbildung 4-46: Siderit nach der Stufe R2.....	72
Abbildung 4-47: Siderit nach der Stufe R1 .....	73
Abbildung 4-48: Evolution eines Sideritkorns.....	73
Abbildung 4-49: Reduktion von MarraMamba-Erz .....	74
Abbildung 4-50: Reduktionsgradkurve- MarraMamba [65] .....	75
Abbildung 4-51: feinporiger Wüstit nach R2.....	76

---

Abbildung 4-52: Schrumpfrisse im MarraMamba-Erzkorn nach R1 .....	76
Abbildung 4-53: Unterschiede in der Reduktion von verschiedenen Korngrößen .....	77
Abbildung 4-54: Reduktion von Pilbara .....	77
Abbildung 4-55: Reduktionsgradkurve- Pilbara [65] .....	78
Abbildung 4-56: Wüstit aus unterschiedlichen Ausgangsstrukturen im Pilbara-Erz nach R2 .....	79
Abbildung 4-57: unterschiedliche Eisenmorphologien im Pilbara nach R1 .....	79
Abbildung 4-58: Unterschiede zwischen den Korngrößen .....	80
Abbildung 4-59: Betriebspunkte der WS 160 (rot) und aus der Literatur (grün) .....	82
Abbildung 4-60: Gegenüberstellung von limonitischen-martitischen Erzen nach der Reduktion zu Magnetit [69] .....	83
Abbildung 4-61: ursprüngliche Limonite nach der R1-Stufe .....	83
Abbildung 4-62: Vergleich der Wüstitbildung anhand der Schalenbildung [70].....	84
Abbildung 4-63: Gewichtsabbaukurve im standardisierten Versuch [36] .....	85
Abbildung 4-64: Zusammenfassung der untersuchten Erze nach R3.....	86
Abbildung 4-65: Zusammenfassung der untersuchten Erze nach R2.....	87
Abbildung 4-66: Unterschiedliche Ausbildungen der Eisenkeime nach R1 [73].....	88
Abbildung 4-67: Phasenanteile während der Reduktion und der nach dem R1 erreichten Metallisierung .....	89
Abbildung 4-68: wesentliche Zusammenhänge bei der Eisenerzreduktion.....	90
Abbildung 5-1: Entwicklung der Eisenerze während Reduktions- und Oxidationsvorgängen .....	92
Abbildung 5-2: Unterschiedliche Reduktion von unterschiedlichen Ausgangsstrukturen (Hamersley).....	93
Abbildung 5-3: Vergleich von porösen und dichten Partikeln nach R1 .....	94
Abbildung A-1: Flowsheet des Standardversuchs inkl. Probenahme .....	A-1

---

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-I: Zusammenhang zwischen Reduktions- und Metallisierungsgrad .....	15
Tabelle 3-I: technische Daten der Retorte.....	28
Tabelle 3-II: Prozessbedingungen im industriellen Prozess-FINEX® .....	31
Tabelle 3-III: Prozessbedingungen im industriellen Prozess-FINMET® [56].....	32
Tabelle 3-IV: Aktuelle und historische Verfahren zur Wirbelschichtreduktion von Eisenerzen [45,53,54,55,57-59].....	33
Tabelle 4-I: Korngrößenverteilung des Einsatzmaterials für den standardisierten Versuch	35
Tabelle 4-II: Versuchsbedingungen .....	36
Tabelle 4-III: GOD in den einzelnen Reduktionsstufen.....	37
Tabelle 4-IV: im Hamersley-Erz vorkommende Eisenoxide.....	44
Tabelle 4-V: Chemische Analyse- Hamersley .....	45
Tabelle 4-VI: Chemische Analyse- Kiruna.....	46
Tabelle 4-VII: Chemische Analyse- RobeRiver .....	48
Tabelle 4-VIII: Chemische Analyse- Erzberg.....	49
Tabelle 4-IX: Chemische Analyse- MarraMamba .....	51
Tabelle 4-X: Chemische Analyse- Pilbara.....	52
Tabelle 4-XI: Chemische Analyse – Reduktion von Hamersley.....	53
Tabelle 4-XII: Chemische Analyse- Reduktion von Kiruna .....	60

Tabelle 4-XIII: Chemische Analyse- Reduktion von RobeRiver .....	63
Tabelle 4-XIV: Chemische Analyse- Reduktion von Erzberg-Erz .....	68
Tabelle 4-XV: Chemische Analyse- Reduktion MarraMamba .....	74
Tabelle 4-XVI: Chemische Analyse- Reduktion Pilbara.....	78
Tabelle 4-XVII: Reduktionsbedingungen bei Pawlik [28,67] .....	81
Tabelle 5-I: Zusammenfassung der Eisenerzevolution.....	92

# 1 Einleitung

Im Laufe der Geschichte haben sich unterschiedliche Verfahrensrouten zur Darstellung von metallischem Eisen entwickelt. Eine in jüngerer Zeit entwickelte Methode befasst sich mit dem Einsatz von sogenannten Feinerzen, welche in auf Wirbelschichttechnik basierenden Aggregaten zu Roheisenvorprodukten und Roheisen reduziert werden. Feineisenerze rücken dadurch immer mehr in das Blickfeld der Stahlindustrie, da aufgrund bergmännischer Aufbereitung rund 60-70 % des weltweiten Eisenerzes als feines Material (< 1 mm) anfallen [1]. Aus ökonomischer Sicht sollte dieses Material so günstig wie möglich zu Eisen veredelt werden. Einen bereits industriell erfolgreichen Prozess stellt das FINEX<sup>®</sup>-Verfahren dar, dessen Vorreduktionskaskade eine Verwirklichung der Feinerzreduktion mittels Wirbelschichttechnik darstellt.

So wie die Herkunft der Feineisenerze ist auch die Entstehungsgeschichte und morphologische Struktur jedes einzelnen Erzes äußerst vielfältig. Um aber einen industriellen Prozess optimal betreiben zu können, ist die genaue Kenntnis des Einsatzmaterials unumgänglich. Für die Untersuchung von solchen Feinerzen ist am Lehrstuhl für Metallurgie an der Montanuniversität Leoben eine Wirbelschichtretorte zur Erprobung von Feinerzen installiert. Mittels Lichtmikroskop, chemischer Analyse und Messsystemen an der Retorte kann jedes einzelne Erz auf dessen Verhalten im Prozess untersucht werden. Durch die erfolgreiche Installation eines Probenahmesystems können während eines Reduktionsversuches Teilproben entnommen werden, wodurch eine Dokumentation der morphologischen Entwicklung ermöglicht wird. Es lassen sich dadurch Aussagen über die Evolution von unterschiedlichen Eisenerzmorphologien unter gleichen standardisierten Testbedingungen treffen und die Charakterisierung von Erzen wird möglich.

## 2 Theoretische Grundlagen der Eisenerz-Reduktion in einem Wirbelschichtreaktor

Eisen ist das am häufigsten verwendete und damit bedeutendste Metall der modernen Gesellschaft. Mit einer Jahresproduktion von 1033 Mio. t. Roheisen können weltweit 1,43 Mrd. t Rohstahl (2010) erzeugt werden, die Hüttenindustrie trägt damit einen nicht unwesentlichen Teil zur Weltwirtschaft bei [2,3]. Ausgehend von der Idee der ressourcen- und umweltschonenden Stahlproduktion rücken neben dem Hochofen immer mehr alternative Herstellrouten für Roheisen in den Mittelpunkt [4]. Das Reduktionsmittel Kohlenstoff soll durch Wasserstoff substituiert werden, dies lässt sich durch den steigenden Einsatz von Eisenschwamm erreichen. 2010 wurden bereits über 60 Mio. t. Eisenschwamm hergestellt [2]. Folgend wird auf die Herstellung von Eisen, sowohl in Form von festem DRI als auch von flüssigen Roheisen, eingegangen und die verfahrenstechnische Methode der Wirbelschichtreduktion diskutiert.

## 2.1 Grundlagen der Eisenerzreduktion

Eisen kommt in der Natur vorwiegend in Form von Oxiden oder Hydroxiden vor, da auf Grund der Thermodynamik der oxidische Zustand für Eisen günstiger ist als der metallische. Das Sauerstoffpotential hat dabei besondere Auswirkung auf die stabile Phase, nicht nur in natürlicher Umgebung, sondern auch bei der Reduktion im Aggregat [5]. Aus diesem Grund gilt das Richardson-Ellingham-Diagramm (Abbildung 2-1) als wichtigste Grundlage zum Verständnis der Eisenherstellung.

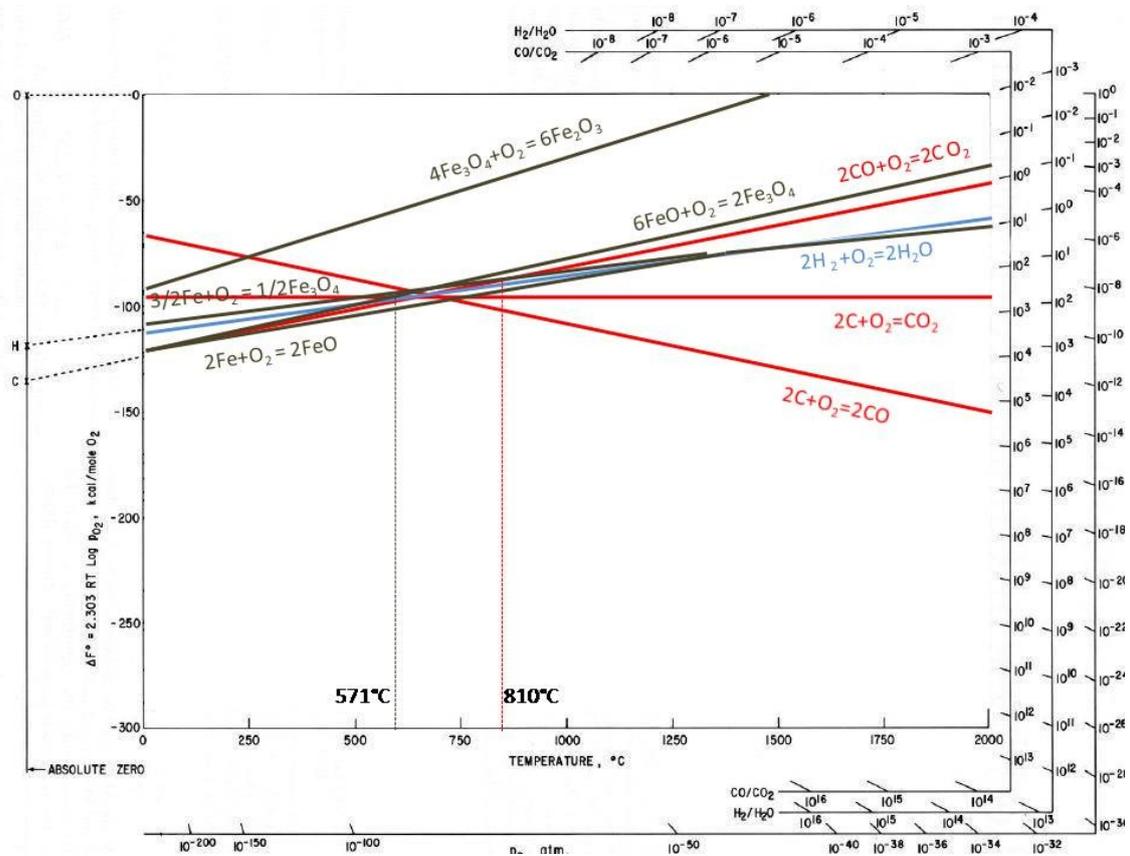


Abbildung 2-1: Richardson- Ellingham- Diagramm (RED) für Eisenoxide [6,7]

Es stellt die freie Reaktionsenthalpie (Ordinate) von chemischen Elementen und Molekülen mit einem Mol molekularem Sauerstoff dar. Damit lässt sich voraussagen, welches Molekül bei einer bestimmten Temperatur (Abzisse) stabil vorliegt. Darüber hinaus kann mit Hilfe des Diagramms die Wirkung von Molekülen untereinander festgestellt werden, der Stoff mit geringerem Sauerstoffpotential entzieht einem Oxid mit höherem Sauerstoffpotential den Sauerstoff [6]. Dadurch ergeben sich unter den bei der Eisenerzreduktion beteiligten Molekülen Beziehungen, welche in den folgenden Kapiteln mit ständigem Bezug zum RED erläutert werden.

### 2.1.1 Grundlagen der Eisenoxide

Die Eisenoxidreduktion bezeichnet grundsätzlich die Senkung des Sauerstoffgehaltes eines Eisenoxides. Über mehrere Stufen wird die Oxidationszahl des Eisenatoms vermindert. Generell gibt es drei stabile Eisenoxide, deren Stabilitätsbereiche in Abbildung 2-2, dem binären System für Eisen und Sauerstoff, dargestellt sind [8].

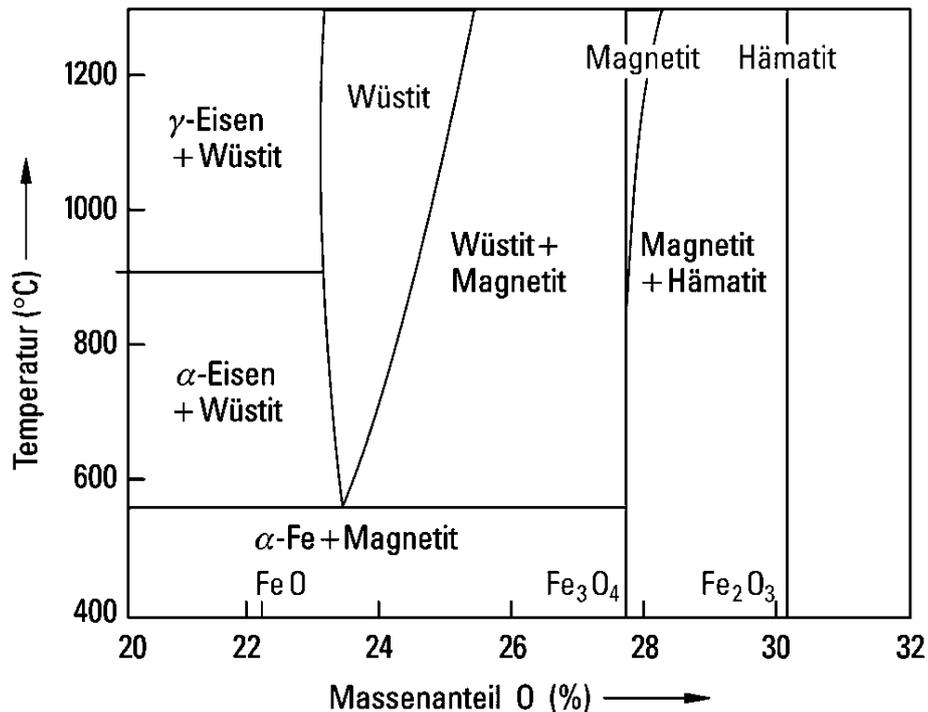


Abbildung 2-2: binäres System Eisen-Sauerstoff [6]

Das Eisenoxid mit der höchsten Oxidationsstufe (3+) wird als *Hämatit* bezeichnet. Er gilt als häufigste mineralische Form des Eisens. In reinem Hämatit tritt das gesamte Eisen als Fe<sup>3+</sup> auf. Zusammen mit Sauerstoff (30,06 Massen- %) ergibt sich die stöchiometrische Formel Fe<sub>2</sub><sup>(3+)</sup>O<sub>3</sub><sup>(2-)</sup>. Der Hämatit gilt als polymorph, tritt aber bevorzugt in zwei Modifikationen auf. Die häufigste Form ist der rhomboedrische  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, welcher eine hohe Porosität aufweist. Damit besitzt er gleichzeitig eine hohe spezifische Oberfläche und wird rasch reduziert. Die zweite Modifikation ist der  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einem kubischen Kristallgitter und einem schmalen Stabilitätsbereich unterhalb von 400 °C. Der  $\gamma$ -Hämatit ist seltener und tritt natürlich als Maghemit auf. Weitere Hämatite sind das  $\beta$ - und  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [8-11].

Das zweite bei Raumtemperatur stabile Eisenoxid ist der *Magnetit*. Er besteht aus 27,64 Massen- % Sauerstoff, damit besitzt das Eisenatom eine nicht ganzzahlige Oxidationsstufe. Der Magnetit wird daher auch als Eisen(II,III)oxid bezeichnet. Die

stöchiometrische Form wird als  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oder als  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  angegeben. Diese Struktur wird als Spinell bezeichnet. Ein Spinellgitter gilt als fremdatomanfällig, das heißt es sind oft Ti, Mg, etc. im Kristallgitter eingelagert [10]. Eine Kombination von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in einer mineralischen Phase wird als *Martit* bezeichnet [8].

Als bei Raumtemperatur nicht stabil gilt das dritte wichtige Eisenoxid. Eisen(II)oxid oder *Wüstit* existiert im thermodynamisch stabilen System nur über 570 °C. Unter dem sogenannten Wüstitpunkt zerfällt Wüstit zu Magnetit und Eisen [8,10,12].



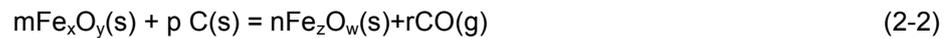
Dennoch kann Wüstit durch Unterkühlung als metastabile Phase auch unter 570 °C existieren [10]. Wüstit wird stöchiometrisch als FeO dargestellt. Genauer betrachtet handelt es sich um  $\text{Fe}_x\text{O}$ , wobei x den Eisenionenleerstellengehalt im kubisch-flächenzentrierten Kristallgitter darstellt (genaueres siehe Wells A.F. [13]). Der Eisenunterschuss lässt damit verschiedene Arten von Wüstit zu (z.B.  $\text{Fe}_{0,9463}\text{O}$  bei 1371 °C [10]), wobei er typischerweise zwischen  $\text{Fe}_{0,84}\text{O}$  und  $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$  liegt. Zur Vereinfachung wird der Wüstit durch stöchiometrisches FeO mit einem Sauerstoffgehalt von 22,28 Massen- % [8] approximiert [8-10].

Insgesamt existieren sechszehn bekannte Eisenoxide und Eisenoxyhydroxide [11]. Eine Mischung von Eisenoxyhydroxiden wird als *Limonit* bezeichnet. Mit der chemischen Formel  $\text{FeO}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$  gilt dieses hydrierte Hydroxid neben Hämatit als häufigstes natürliches Eisenerz. Morphologisch betrachtet ist Limonit eine Mischung von diversen Eisenoxyhydroxiden wie Goethit ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), Akaganeit ( $\beta\text{-FeOOH}$ ) und Lepidocrocit ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) [14]. Andere Quellen [15] sprechen beim  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  vom Limonit, und beim  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  von einem Goethit oder Lepidocrocit. Nach Babich [8] kennzeichnet der Limonit lediglich das Mineral  $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ , wohingegen Goethit die Bezeichnung für  $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  ist. Folgend wird der in der Natur häufiger vorkommende  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  nach der von Ramdohr et al. [15] definierten Bezeichnung Limonit oder Brauneisenerz benannt. Für das  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  wird die Bezeichnung Lepidocrocit (vor allem im englischsprachigen Raum) oder Goethit verwendet.

Neben den Oxiden und Hydroxiden kann Eisen auch als Karbonat natürlich vorkommen. Der bekannte *Siderit* hat den Kohlenstoff als  $\text{CO}_2$  im  $\text{FeCO}_3$  eingelagert. Schwefel und Phosphor sind selten im Siderit enthalten, dafür aber größere Mengen an Mg, Ca und Mn. Daher sind in sogenannten Spateisenerzen hohe Mengen an  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{MnCO}_3$  vorhanden, wobei vor allem der hohe Mangangehalt technologisch von Nutzen sein kann [11,15,16].

## 2.1.2 Indirekte und direkte Reduktion

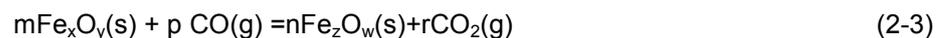
Der Abbau des Sauerstoffs kann als direkte oder als indirekte Reduktion erfolgen. Die Summe von indirekter und direkter Reduktionsrate ergibt immer 100 %. Die direkte Reduktion erfolgt durch Reaktion mit reinem Kohlenstoff C [8].



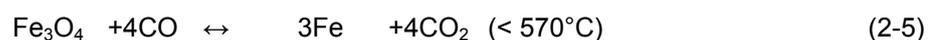
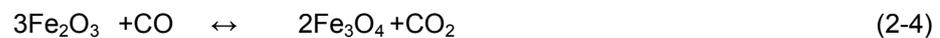
Da es sich bei der direkten Reduktion um eine Feststoff-Feststoff-Reaktion handelt, bzw. bei höheren Temperaturen um eine Feststoff-Flüssigkeit-Reaktion, ist der Umsatz gering [8].

Für die vorliegende Arbeit ist die indirekte Reduktion von größerer Bedeutung. Dabei werden die Eisenoxide mit gasförmigen Reduktionsmitteln reduziert. CO oder H<sub>2</sub> sind reduzierende Edukte, als Teilprodukt entsteht gasförmiges CO<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>O [8].

Als fundamentale Gleichung der indirekten Reduktion mit Kohlenstoffmonoxid gilt nach Chatterjee [17]:



Wendet man diese Grundgleichung auf die einzelnen Eisenoxidphasen an, erhält man folgende Reduktionsgleichungen:



Das Kohlenmonoxid wird dabei aus der Oxidation von elementarem Kohlenstoff generiert. Eine dieser Redox-Reaktionen wird als Boudouard-Gleichgewicht (2-8) bezeichnet und gilt als wichtige Reaktion bei der indirekten Reduktion mit Kohlenmonoxid [17].



Die Boudouard-Reaktion gilt als temperaturabhängig, ebenso hängt die Bildung des CO<sub>2</sub> vom Verhältnis CO/CO<sub>2</sub> ab. Dadurch ergibt sich eine thermodynamische Grenze für die Bildung von CO aus Kohlenstoff, welche in Abbildung 2-3 als geschwungene Linie erkennbar ist. Diese Linie kann sich auf Grund der Druckabhängigkeit nach oben (höherer Druck) oder nach unten (niedrigerer Druck) verschieben. Dies bedeutet, wenn auf das System aus Gleichung (2-8) ein äußerer Zwang in Form von Druck wirkt, wird sich das Gleichgewicht in

Richtung geringeres Gasvolumen (zum CO<sub>2</sub> auf der rechten Seite) verschieben [6]. Die thermodynamische Grundlage für diesen Zusammenhang bietet das RED aus Abbildung 2-1. Durch Änderung von Partialdruck oder Temperatur verschiebt sich das thermodynamische Gleichgewicht.

Neben dem Kohlenmonoxid ist die indirekte Reduktion auch über Wasserstoff möglich. Die Grundformel ist der allgemeinen Formel für die Kohlenmonoxid-Reduktion (2-3) ähnlich.



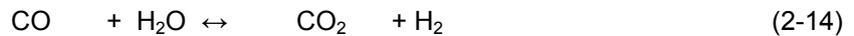
Damit ergeben sich für die einzelnen Eisenoxide folgende Gleichungen für die indirekte Reduktion mit Wasserstoff [8,10]:



Zusammenfassend gelten alle indirekten Reduktionsreaktionen als reversibel und stark temperaturabhängig [8]. Gleichzeitig zeigen sie aufgrund der konstanten Molmenge an Gasen eine theoretische Druckunabhängigkeit. Nur über die Boudouardreaktion wird das Reaktionsgleichgewicht indirekt druckabhängig. Die Druckunabhängigkeit der Eisenoxidreduktion stellt seit jeher ein Diskussionsthema dar. So bestätigt Diepschlag [18], dass durch eine Erhöhung des Gasdruckes das Reduktionsgas tiefer in das Erzkorn dringen kann und sich der Abfluss des Umsetzungsgases mit höherem Druck beschleunigt. Zusätzlich hat der Druck wesentliche Auswirkungen auf Diffusionsschichten und Konzentrationsgradienten. Dies wird auch von Tenebaum [19] bestätigt, er erklärt die Druckabhängigkeit durch eine Zunahme der reduzierenden Gase in der Adsorptionsschicht bei einer Druckerhöhung. Andere Autoren konnten keine Druckabhängigkeit feststellen. Dennoch stimmen alle Autoren überein, dass sich spätestens ab einem Druck von ca. 5 bar eine Unabhängigkeit einstellt. Weitere Ergebnisse und Graphiken sind Gudenau [20] zu entnehmen.

Wird nun das gesamte System betrachtet, so handelt es sich bei Reduktionsaggregaten um ein Mehrstoffsystem, an dem die Elemente Fe, O, C und H am wesentlichsten mitwirken. Bevor die Wirkung von C und H auf die Eisenoxide weiter diskutiert wird, soll deren gegenseitige Interaktion betrachtet werden. Da es sich bei CO und H<sub>2</sub> um reduzierende

Gase und bei  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  um oxidierende Gase handelt, ist eine gegenseitige homogene Redox-Reaktion, Wassergasgleichung (2-14), zu erwarten [8,10,21].



Bei industriellen Anwendungen kann es durch die Reaktion von  $\text{CO}$  mit  $\text{H}_2$  zur Bildung von Methan kommen (2-15). Diese Bildung von  $\text{CH}_4$  ist druckabhängig, gilt als langsam, wird jedoch durch die Anwesenheit des Katalysators  $\text{Fe}$  stark beschleunigt. Für den Gebrauch im technisch angewendeten Temperaturbereich ist diese Reaktion aber vernachlässigbar [22].



Betrachtet man den Einfluss von Kohlenstoff bei der indirekten Reduktion von Eisenoxiden, bietet das Baur-Glaessner-Diagramm wertvolle Aussagen über den Stabilitätsbereich von Eisenerzphasen und Reduktionsgas.

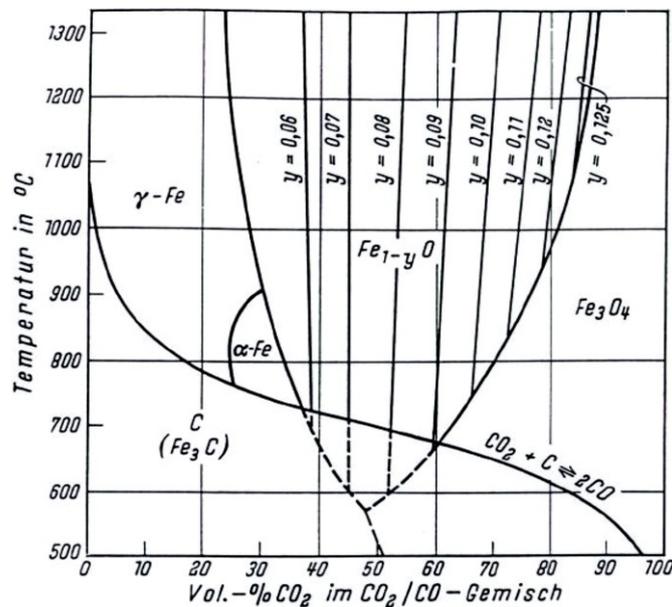


Abbildung 2-3: Baur-Glaessner Diagramm für  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Gemische [22]

Abbildung 2-3 zeigt das Baur-Glaessner-Diagramm für  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Atmosphären. Auf Basis des  $\text{Fe-O}$ -Systems (Abbildung 2-2) werden die Stabilitätsbereiche von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$  und  $\text{Fe}$  bei unterschiedlichen Temperaturen und  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Verhältnissen dargestellt. Ab einem  $\text{CO}_2$ -Gehalt von 100% beginnt der Stabilitätsbereich von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , welches damit als Strichphase im Baur-Glaessner-Diagramm existiert. Die Linien selbst sind Gleichgewichtslinien für die Reaktionen (2-4) bis (2-8). Sie gelten prinzipiell als druckunabhängig, mit Ausnahme der Boudouard-Linie, welche durch einen höheren Partialdruck  $p_{\text{CO}}+p_{\text{CO}_2}$  nach oben zu höheren Temperaturen verschoben wird. Für den Wüstit wird die Eisenionenleerstellenkonzentration  $y$  im Diagramm integriert. In der Praxis kann

damit die für ein bestimmtes  $\text{CO}_2/\text{CO}$ -Verhältnis stabile Eisenoxidphase bestimmt werden [8,22,23].

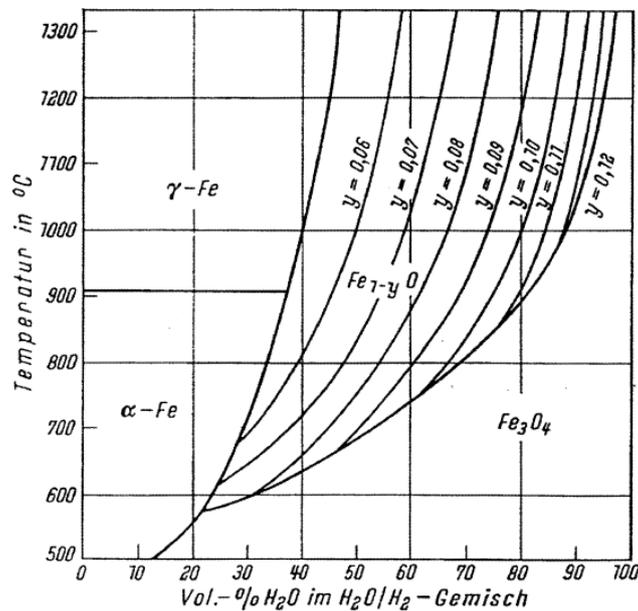


Abbildung 2-4: Baur-Glaessner-Diagramm für  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gemische [23]

Ähnlich dem System  $\text{Fe-O-C}$  ergeben sich zwischen Eisen, Sauerstoff und Wasserstoff ebenfalls Gleichgewichtszustände, welche in einem für Wasserstoff modifizierten Baur-Glaessner-Diagramm (Abbildung 2-4) als Linien dargestellt werden können.

Beide Modifikationen des Baur-Glaessner-Diagramms können miteinander kombiniert werden. Unterschiedliche  $\text{CO}/\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gaskombinationen führen zu Gleichgewichtslinien, die sich zwischen den Grenzfällen von Abbildung 2-3 (100 %  $\text{CO}/\text{CO}_2$ ) und Abbildung 2-4 (100 %  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) befinden. Abbildung 2-5 zeigt eine 3-dimensionale Darstellung der Gleichgewichtslinien bzw. -flächen.

Schneidet man bei einer bestimmten  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ -Kombination, ergibt sich ein für das System charakteristisches zweidimensionales Diagramm. Im Kapitel 4.1. ist für den standardisierten WS-Versuch das modifizierte Baur-Glaessner-Diagramm in Abbildung 4-2 dargestellt.

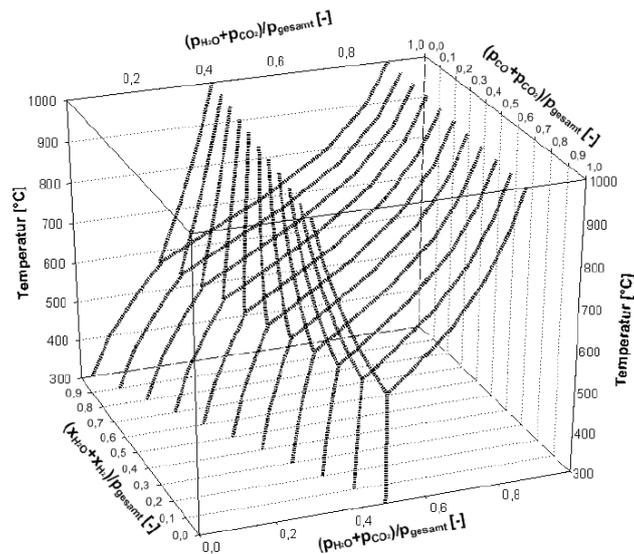


Abbildung 2-5: Kombination von Baur-Glaessner-Diagrammen mit C- und H-hältigem Reduktionsgas [21]

Auf der x-Achse wird der Gasoxidationsgrad GOD als aussagekräftiger Parameter aufgetragen. Er gibt das Verhältnis von oxidierenden Gasen zur Gesamtgasmenge an reaktiven Gasen wieder. Zur Ermittlung müssen die molaren Mengen der Prozessgase eingesetzt werden [24].

$$GOD = \left( \frac{H_2O + CO_2}{H_2 + H_2O + CO + CO_2} \right) \cdot 100 \quad (2-16)$$

Der GOD (2-16) ist damit eine wichtige Kennzahl für die Wirksamkeit eines Reduktionsgases, je niedriger der GOD, desto weniger ist das Reduktionsgas durch oxidierende Gase in dessen Reduktionswirkung geschädigt [5]. Die empirisch ermittelten Diagramme können unmittelbar mit dem RED (Abbildung 2-1) in Bezug gebracht werden. Zwei wesentliche Schnittpunkte der Reaktionslinien liegen bei 571 °C (FeO kann gegenüber Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und Fe als stabile Phase aufgrund höheren Sauerstoffpotentials existieren) und 810°C (H<sub>2</sub> besitzt ein niedrigeres Sauerstoffpotential als CO und daher bei höheren Temperaturen eine geringere Reduktionswirkung als CO).

### 2.1.3 Vorgänge am einzelnen Partikel und dessen Morphologieänderungen

Die indirekte Reduktion von Eisenerzen ist ein Beispiel für eine Feststoffreaktion, bei welcher der feste Eisenträger durch eine Grenzfläche von einer gasförmigen Phase getrennt ist. Somit gehört die indirekte Eisenoxidreduktion zu einem klassischen Beispiel der Gas-Feststoffsysteme. Das beteiligte Gas ist dabei Träger des Reduktionsgases. Weil Gas-Feststoffsysteme bei der Eisenerzreduktion einen kinetischen Vorteil durch den größeren Massetransfer an der Feststoffoberfläche gegenüber den Feststoff-Feststoffsystemen besitzen, haben sich gasförmige Reduktionsmittel durchgesetzt [17]. Eine schmelzflüssige Phase wird durch relativ niedrige Temperaturen (meist  $< 1000\text{ °C}$ ) verhindert. Bei Gas-Feststoffreaktionen gibt es mehrere Teilreaktionen. In Abbildung 2-6 sind die einzelnen Schritte am Eisenerzpartikel dargestellt [6,22,25].

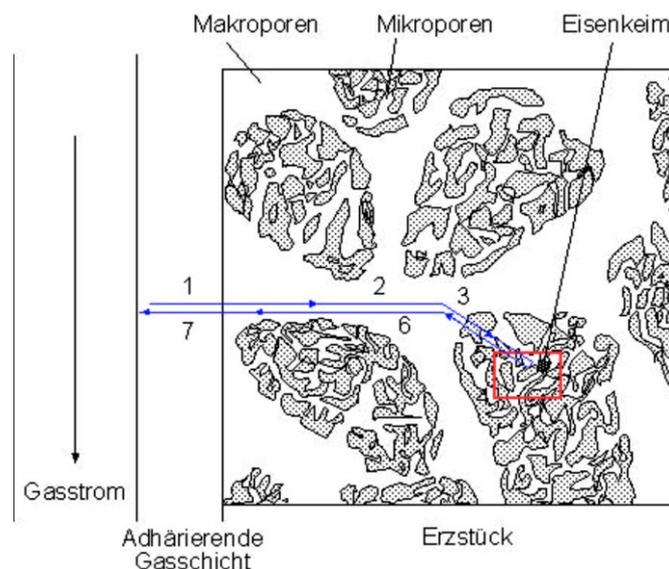


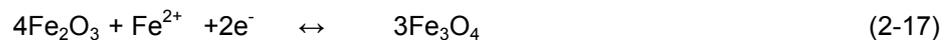
Abbildung 2-6: Chemische und physikalische Vorgänge am Eisenerz-Partikel [6]

1. Transport des Reduktionsgases ( $\text{CO}$  oder  $\text{H}_2$ ) durch die adhärende Strömungsgrenzschicht
2. Transport des Reduktionsgases zur äußeren Oberfläche
3. Transport des Reduktionsgases zur inneren Oberfläche
4. Reduktion des Eisenoxides (Adsorption, Reaktion mit Sauerstoffatom, Keimbildung, Keimwachstum, Desorption) - für genauere Informationen siehe Hofbauer et al. [4]
5. Transport des Produktes ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) zur äußeren Oberfläche
6. Transport des Produktes zur Strömungsgrenzschicht
7. Transport des Produktes durch die Grenzschicht zum Gasstrom

Jeder einzelne dieser Teilschritte hat einen wesentlichen Einfluss auf die Gesamtreaktion und somit auf die Reduzierbarkeit des Eisenerzes. Genaueres zu jedem der einzelnen Schritte ist Babich [8], Chatterjee [17] und Steinbach [22] zu entnehmen. Dieses Modell der Teilschritte lässt darauf schließen, dass die spezifische Oberfläche bzw. offene Porosität eines der wirkungsvollsten Parameter bei der Eisenerzreduktion ist und wesentlichen Einfluss auf die Umsetzungsgeschwindigkeit besitzt [17].

Grundsätzlich gibt es zwei Arten von Feststoffpartikeln, dichte und poröse. Beide zeigen ein voneinander abweichendes Reaktionsverhalten mit dem Reduktionsgas.

Dichte Partikeln zeigen bei der Reduktion ein Entstehen von Schalen. Die äußerste Schale besteht aus jener Phase, die aufgrund der Thermodynamik und der vorherrschenden Atmosphäre stabil vorliegt. Innere Schalen hingegen besitzen höhere Oxidationsstufen, eine Reduktion ist nur über eine O-Wanderung durch die dichten äußeren Schichten möglich. Während der Reduktion bedeutet dies, dass das Partikel einen Kern aus Magnetit besitzt, darüber eine feste Schale aus Wüstit und eine äußerste Eisenschale. In diesem Fall erfolgt die Reduktion nicht gemäß den Gleichungen (2-4) bis (2-6), sondern durch Diffusion und Ionenwanderung gemäß Gleichung (2-17) und (2-18) [17].



Die Reaktion ist vor allem durch die Phasengrenzreaktionen gehemmt. Nach Feilmayr [26] ist dies der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei dichten Partikeln. Die Eisenaktivität hingegen führt zu hohen Diffusionsgeschwindigkeiten und wirkt sich nicht signifikant auf den Umsatz aus. Diese Reaktionen am dichten Partikel gelten besonders für die Hämatit-Magnetit-Umwandlung [26]. Nur die Reaktion des Wüstits zu Eisen erfolgt gemäß (2-7) [17]. In der Praxis würde dies bedeuten, dass das Reduktionsgas selbst nicht durch Poren in das Innere des Partikels vordringen kann, es bleiben also im Kern in Bezug auf den aktuellen GOD instabile Oxidkerne erhalten. Die Kinetik ist durch die Ionenwanderung im Feststoff im Vergleich zur Gasdiffusion in den Poren gehemmt. Für sehr dichte Partikel ergibt sich ein Bild, wie in Abbildung 2-7 links. Die Annahme dazu ist ein GOD im Eisenstabilitätsfeld nach einer Zeit  $t \neq \infty$ , der äußere Wüstit ist vollkommen zu Eisen reduziert, der Sauerstoff im Inneren kann dagegen nur durch die langsamere Feststoff-Ionen-Wanderung entzogen werden.

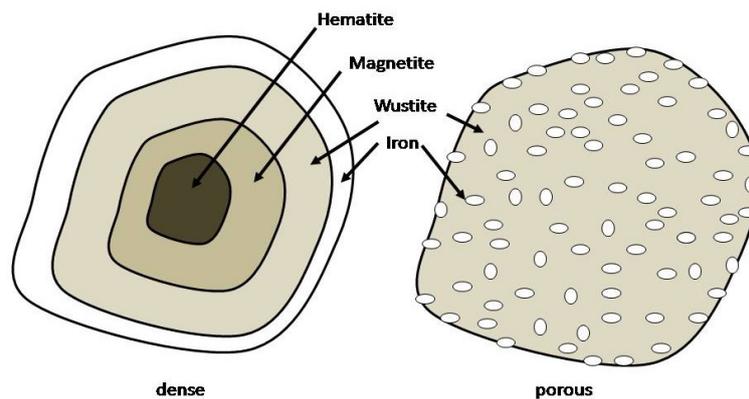


Abbildung 2-7: Unterschied zwischen dichtem und porösen Partikel

Ein etwas anderes Bild zeigen poröse Partikel, wie in Abbildung 2-7 rechts ersichtlich. Auch hier wurde ein GOD im Eisenstabilitätsfeld angenommen. Nach einer Zeit  $t \neq \infty$  sind im gesamten Korn homogen verteilte, kleine Eisenbereiche entstanden. Dies kommt daher, dass die an der Reaktion beteiligten Gase über die Makro- und Mikroporen schnell zum Ort der Reduktion gelangen und durch die große spezifische Oberfläche genügend Platz für Reaktionen vorhanden ist. In der Praxis wurden vor allem Mischtypen zwischen jenen beiden Grenzfällen generiert [27], die Teilchen scheinen also porösen und dichten Charakter zu besitzen und die Bildung von Schalen und homogenen Keimen im Inneren verläuft parallel. Einen wesentlichen Einfluss auf die Evolution des Erzpartikels hat die Reduktionsgaszusammensetzung. Nach Schuster [28] haben die ursprüngliche Morphologie des Roherzes und die Vorreduktionsphasen einen Einfluss auf die Reduktion, die Gase verhalten sich dazu ziemlich ident. Darüber hinaus zeigen  $H_2$  und CO aber teilweise ein unterschiedliches Verhalten. So zeigen  $H_2$ -reiche Atmosphären bei längerer Verweildauer in der Vorreduktionsphase und höherer Vorreduktionstemperatur einen niedrigeren Reduktionsgrad bei der Endreduktion, was wiederum bei CO-reichen Atmosphären gegenteilig verläuft.

Für beide Partikeltypen gelten jedoch dieselben metallkundlichen Vorgänge. Dadurch, dass die unterschiedlichen Eisenoxide auch unterschiedliche Kristallgitter besitzen, kommt es im Laufe der Reduktion zu mehreren Umwandlungen des Kristallgitters. So klappt bei der Hämatit-Magnetit-Reaktion das Gitter von dichtest-gepackt auf kubisch-flächenzentriert um, womit ein Volumssprung von 25 % und ein Sinken der Porosität verbunden ist [17]. Solche Volumsänderungen führen zu Spannungen und Rissen. Die weitere Umwandlung zu Wüstit führt zu einem wesentlich geringeren Volumswachstum (7-13 % [29]), dennoch wächst dafür der Wüstit kontinuierlich aufgrund seiner nichtstöchiometrischen Zusammensetzung bis zum Gleichgewicht mit Eisen. Hier kommt es nun durch die Keimbildung und das Keimwachstum

zu einer Schrumpfung und zu einer wesentlichen Erhöhung der Porosität. Die gesamte Volumszunahme während der Reduktion beläuft sich auf ca. 25-27 % [29]. Eine Reduktion ausgehend vom natürlichen Magnetit führt zu einer Gesamtschrumpfung von 4-5 %. Nach Edström [29] erklären diese Volumsänderungen die schlechtere Reduzierbarkeit von Magnetit. Das Ausbleiben von Rissen führt zur Bildung von eng anliegenden dichten Wüstit- und Eisenschalen.

Weitere und genauere Informationen zu Reaktionsgleichgewicht und –kinetik sind Winter et al. [4] zu entnehmen.

#### 2.1.4 Reduktionsgrad und Metallisierung

Die Grundlagen der Eisenerzreduktion zeigen bereits die Komplexität der chemischen und morphologischen Vorgänge um das Endprodukt Eisen herzustellen. Ausschlaggebende Kennzahlen zur Bewertung einzelner Prozesse hinsichtlich erfolgreicher Reduktion bieten Reduktionsgrad und Metallisierungsgrad. Der Reduktionsgrad gibt Auskunft über den Abbau von Sauerstoff. Die Reduktionsrate (2-19) gibt Auskunft über die Geschwindigkeit, mit welcher dem Erz der Sauerstoff entzogen wird [25].

$$\frac{dRG}{dt} = \frac{O_{Red,i}}{O_0 \cdot \Delta t} \quad (2-19)$$

Der RG lässt sich als Verhältnis von Sauerstoff, der am Fe gebunden ist, zu Eisen aus berechnen. Zur Berechnung werden die Molmengen an O und  $Fe_{tot}$  in (2-20) eingesetzt.

$$RG = \left( 1 - \frac{O}{1,5 \cdot Fe_{tot}} \right) \cdot 100 \quad (2-20)$$

Angelehnt an den Reduktionsgrad ist der Metallisierungsgrad ein Kennwert für die Umwandlung des Eisenoxids zu metallischem Eisen [5].

$$MG = \frac{Fe_{met}}{Fe_{tot}} \cdot 100 \quad (2-21)$$

Reduktions- und Metallisierungsgrad stehen in direktem linearen Zusammenhang über

$$MG = \frac{RG - 33,3}{66,6} \cdot 100 \quad (2-22)$$

Es ist zu beachten, dass die Beziehung aus (2-22) erst ab einem Reduktionsgrad von 33 % gültig ist. Zur späteren Interpretation von Ergebnissen wird Tabelle 2-I herangezogen, in welcher MG und RG in Zusammenhang gebracht werden. In der Praxis ist jedoch zu beachten, dass es sich bei der reduzierten Probe nicht nur um reine Eisen-Wüstit- Gemische handelt, sondern auch höherwertige Eisenoxide im Material vorhanden sein können. Dadurch kann der Reduktionsgrad geringer sein, als der nach (2-22) äquivalente Metallisierungsgrad. Dennoch sollen für das theoretische Verständnis Tabelle 2-I und Abbildung 2-8 ausreichend sein. Zusätzlich sind die für die praktische Auswertung des RG und MG nötigen molaren Massen und Gewichtsverluste dargestellt.

Tabelle 2-I: Zusammenhang zwischen Reduktions- und Metallisierungsgrad

	<b>RG</b>	<b>MG</b>	<b>Molmasse</b>	<b>Molmasse/ mol Fe</b>	<b><math>\Delta m</math></b>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0%	-	159,69 g/mol	79,85 g/mol	100%
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	11%	-	231,54 g/mol	77,18 g/mol	96,70%
FeO	33%	0%	71,85 g/mol	71,85 g/mol	89,98%
Fe	100%	100%	55,85 g/mol	55,85 g/mol	69,94%

Zusammenfassend lässt sich behaupten, dass sich mit Änderung des GOD im Prozessgas die Phasenzusammensetzung und der RG bzw. MG des Materials ändern. Abbildung 2-8 zeigt diese Phasenanteile in Abhängigkeit vom RG und bezogen auf die Masse. Der Abbau von Sauerstoff geht linear vor sich, dies lässt einen direkten Zusammenhang von Gewichtsabbau und Reduktionsgrad zu und bietet die theoretische Grundlage für die Interpretation der Abbaukurven und der Verifizierung der morphologischen Aufnahmen aus Kapitel 4.

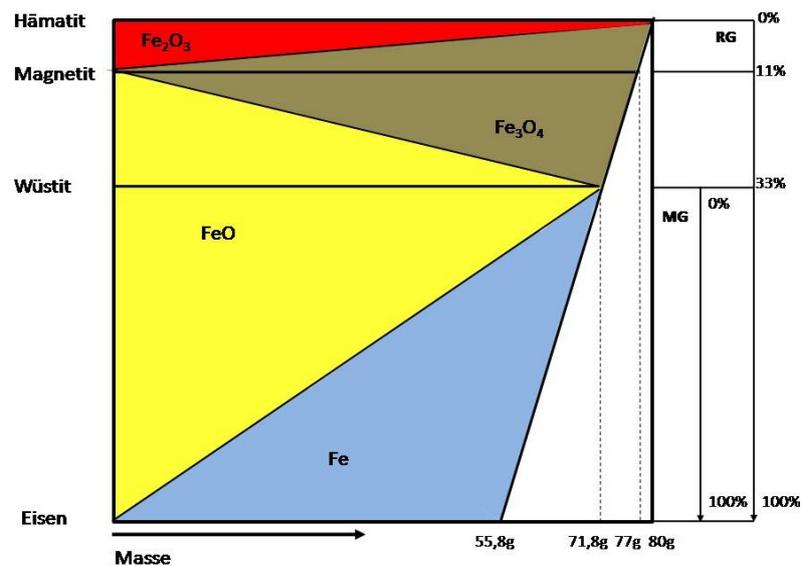


Abbildung 2-8: Anteile an eisenhaltigen Phasen während der Reduktion bezogen auf ein Mol Fe

## 2.2 Grundlagen der Wirbelschichttechnologie

Aus verfahrenstechnischer Sicht gibt es mehrere Möglichkeiten Gas-Feststoffsysteme zu konstruieren. Neben dem Festbettreaktor und dem pneumatischen Förderer ist der Wirbelschichtreaktor ein Aggregat, dessen Gasströmungsgeschwindigkeit zwischen den vorher genannten liegt. Grenzggeschwindigkeiten sind gegenüber dem Festbettreaktor die Lockerungsgeschwindigkeit  $w_L$ , gegenüber dem pneumatischen Förderer die Austragsgeschwindigkeit  $w_A$ . In Abbildung 2-9 wird der Druckverlust in einer Schüttung bei steigender Leerrohrgeschwindigkeit an Hand einer Fluidisierungskurve dargestellt. Ab dem Lockerungspunkt stagniert der Druckverlust und es kommt zur Ausbildung einer Wirbelschicht. Bei der Bildung der Wirbelschicht aus einem Festbett ist zu beachten, dass es vor allem bei feinkörnigem Gut zu einer Ursprungsverfestigung durch Effekte des Eigengewichts kommt und der Druckverlust zur Lockerung des Festbetts etwas größer sein muss, als theoretisch angenommen [31]. Im Gegensatz dazu nähert sich im umgekehrten Fall, also bei der Entstehung eines Festbettes aus einer Wirbelschicht durch Minderung der Strömungsgeschwindigkeit, die Druckverlustkurve dem Idealfall an, beziehungsweise kann diese bei einer engen Kornverteilung sogar erreichen. Im Falle einer breiteren Verteilung des Korns liegt die Druckverlustkurve unter dem theoretischen Verlauf [32].

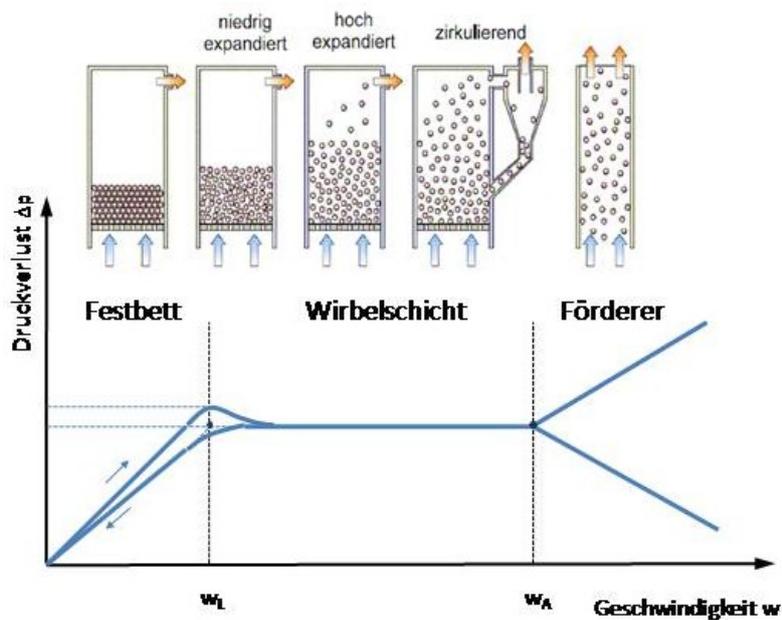


Abbildung 2-9: Druckverlust über Strömungsgeschwindigkeit in einem Gas-Feststoffreaktor [30,31]

Während des Betriebs einer Wirbelschicht ist der Druckverlust über weite Geschwindigkeitsbereiche konstant. Erst ab dem Austragspunkt steigt der Druckverlust wieder an und die Partikeln werden aus dem Reaktor hinausbefördert.

Als wichtige Gleichung für die Charakterisierung der Druckverlust-Kurve dient die Ergun-Gleichung (2-23). Sie lässt eine Verbindung zwischen Partikelgröße  $d_p$  und Leerrohrgeschwindigkeit  $w$  des Gases mit dem Druckverlust ziehen [33,34].

$$\frac{\Delta p}{H} = 150 \cdot \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{w \cdot \nu \cdot \rho_f}{d_p^2} + 1,75 \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \cdot \frac{w^2 \cdot \rho_f}{d_p} \quad (2-23)$$

Zur technischen Auslegung einer Wirbelschicht müssen die Vorgänge am einzelnen homogenen Partikel, dem sogenannten Monokorn, betrachtet werden. Werden für das Partikel Ähnlichkeitszahlen wie Reynoldszahl  $Re$ , Archimedeszahl  $Ar$  und Froudezahl  $Fr$  definiert, so können monodisperse kugelförmige Partikel in einem Diagramm hinsichtlich Lockerungs- und Austragspunkt definiert werden, dieses Diagramm wird als Reh-Diagramm (Abbildung 2-10) bezeichnet.

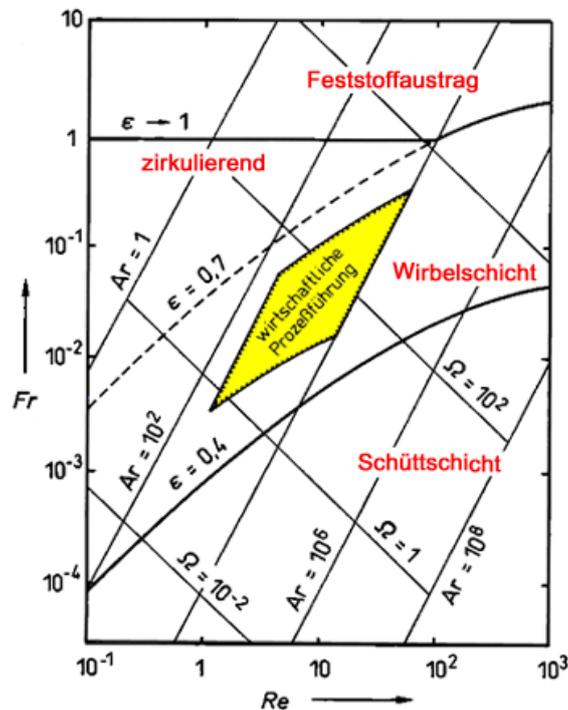


Abbildung 2-10: Zustandsdiagramm für Partikel in Gas-Feststoffsysteme [35]

Der dicken Linien grenzen die Bildung eines stabilen Wirbelbettes vom Feststoffreaktor (unterer Bereich) und dem Förderer (oberer Bereich) ab. Für die verfahrenstechnische Auslegung eines Reaktors ist es notwendig, dass sich der Betriebspunkt für die Wirbelschichtanlage im gekennzeichneten, gelben Bereich aus Abbildung 2-10 befindet. Dazu zieht man den repräsentativen Durchmesser  $d_p$  der Schüttung heran [30], der die gesamte Schüttung als monodispers mit einem konstanten Korndurchmesser definiert und dadurch erst die Verbindung zum Reh-Diagramm (Abbildung 2-10) zulässt.

Makroskopisch handelt es sich bei einer Wirbelschicht um ein fluidisiertes Feststoffbett, welches als homogenes Fluid betrachtet werden kann. Diese Homogenität kann als positiv bewertet werden, da sowohl Temperatur und chemischer Charakter des Feststoffs als auch des Gases über das gesamte Bett als konstant angesehen werden können. Diese Homogenität kann aber durch Sticking und andere Agglomeriererscheinungen zerstört werden [34]. Außerdem bietet das Fluidatbett den Vorteil, dass das Material einfacher transportiert werden kann. Der Einsatz der Wirbelschichtreaktoren zur Eisenerzreduktion begründet sich daher, dass auch feinkörnige, nicht hochofenfähige Eisenerze eingesetzt werden können. Durch die geringeren Partikeldurchmesser lässt sich der Anteil an Gangart bei der Erzaufbereitung verringern, das damit erhaltene Eisenerzkonzentrat hat Fe-Gehälter  $> 60\%$  [5]. Ein positiver Nebeneffekt ist, dass geringere Mengen an Schlacke erschmolzen werden müssen, der Energieverbrauch sinkt dadurch.

Folgend sind nun kurz die Vorteile eines Wirbelbettreaktors gegenüber einem Festbettreaktor angeführt [32]:

- durch intensive Durchmischung des gesamten Materials kann eine einheitliche Temperatur über die Höhe angenommen werden, es entstehen trotz möglicher hoher Reaktionsenthalpien keine Hot Spots
- große Fläche zwischen Fluid und Feststoff führt zu höheren Reaktionsumsätzen
- große Fläche zwischen Fluid und Feststoff führt zu hoher Wärmeübergangszahl ( $\alpha \approx 250 - 300 \text{ W/m}^2\text{K}$ )
- gesamtes Material verhält sich wie ein Fluid, wodurch die Handhabung erleichtert wird

Neben den Vorteilen gibt es jedoch noch eine große Zahl an Nachteilen und Problemen, welche zu beseitigen sind. Einige Nachteile sind die aufwendige Abgasreinigung aufgrund ausgetragenen Feinstmaterials, das Abstimmen des Kornspektrums, das eingeschränkte Temperaturspektrum aufgrund möglicher Stickingerscheinungen, der Abrieb des Materials, die betriebsbedingte Erosionserscheinungen in der Anlage, etc. [5,32].

Weitere Informationen zu den Vorgängen am Partikel in einem Gas-Feststoffsystem sind Molerus [31], Lehner [32], Schwister [33], Szekely [34] und Reh [35] zu entnehmen, für zusätzliche Informationen über Partikeldurchmesser und Betriebspunkte im Reh-Diagramm hinsichtlich des Wirbelschichtreaktors am Lehrstuhl siehe Pichler [36].

## 2.3 Analyse von Eisenerzen

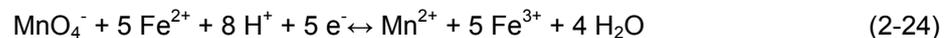
Um eine ganzheitliche Aussage über das Reduktionsverhalten von Eisenerzen zu tätigen ist eine Vielzahl von quantitativen und qualitativen Analysen nötig. Die chemische Analyse soll Auskunft über chemische Elemente und deren Oxidationsgrad geben, die Siebanalyse soll die mechanischen Vorgänge am Partikel abbilden und eine stabile Fluidisierung sichern, die morphologische Analyse mit dem Lichtmikroskop soll die Versuchsdaten bestätigen und mit Hilfe von Bildern untermauern.

### 2.3.1 Chemische Analyse

Um den Verlauf der Reduktion interpretieren zu können, ist die chemische Analyse des Ausgangsmaterials und der Zwischen- und Endprodukte essentiell. Neben dem Eisengehalt sind auch Gehälter von Gangartelementen ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ , etc) von Bedeutung. Eisen kann chemisch gesehen in drei wesentlichen Formen vorliegen, als  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  oder als  $\text{Fe}_{\text{met}}$ . Betrachtet man eine Eisenerzprobe, egal ob natürlich oder teilweise reduziert, handelt es sich beim untersuchten Eisen meist um eine Mischung aller drei Eisentypen [37].

Das Gesamteisen  $\text{Fe}_{\text{ges}}$  wird mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) festgestellt. Bei dieser Methode wird das Probenmaterial mit hochenergetischer Röntgen-Strahlung beschossen. Es werden Elektronen aus den inneren Schalen geschleudert, diese werden durch Elektronen aus den äußeren Schalen ersetzt. Durch die Schalenfüllung wird eine Strahlung emittiert, dessen Spektrum Auskunft über die Beschaffenheit des Materials zulässt. Bei der Probenvorbereitung wird das pulverförmige Probenmaterial in Tablettenform gepresst und geschliffen um eine möglichst glatte Oberfläche zu erhalten [38].

$\text{Fe}^{2+}$  wird mittels Titrimetrie oder spektroskopisch ermittelt. Im ersten Schritt wird das  $\text{Fe}^{2+}$  mit Hilfe von Borsäure oder Schwefelsäure unter  $\text{CO}_2$ -Spülung gelöst. Bei der eigentlichen Titration wird das  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  oxidiert (siehe 2-24), als Oxidationsmittel verwendet man  $\text{KMnO}_4$  [37].



Der Umschlag am Äquivalenzpunkt kann entweder potentiometrisch oder durch Farbumschlag erfasst werden.  $\text{MnO}_4^-$  besitzt eine rotviolette Färbung, sobald der Umschlagspunkt erreicht ist, verschwindet diese Färbung. Um die Oxidation des  $\text{Fe}^{2+}$  von Verunreinigungen (v.a. Chlor) unabhängig zu machen, wird die Lösung mit Hilfe eines Mangansulfat-Phosphorsäure-Schwefelsäure-Gemisches (nach Zimmermann-Reinhardt) stabilisiert. Näheres ist Johnson [37] zu entnehmen.

$\text{Fe}^{3+}$  wird selten direkt ermittelt, sondern nach Ermittlung von  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_{\text{met}}$  und  $\text{Fe}_{\text{ges}}$  errechnet.

$$\text{Fe}^{3+} = \text{Fe}_{\text{ges}} - \text{Fe}_{\text{met}} - \text{Fe}^{2+} \quad (2-25)$$

Eine Möglichkeit zur Titration bietet die EDTA-Lösung nach Auflösen des dreiwertigen Eisens in HF oder HCl [37].

$\text{Fe}_{\text{met}}$  wird nach dem selektiven Lösen der metallischen Bestandteile (Eisen, Nickel, Kobalt) durch Brom-Methanol nasschemisch ermittelt. Nach dem Lösen metallischen Eisens und dem Abscheiden der nichtgelösten oxidischen Eisenphasen wird das Metall zu  $\text{Fe}^{2+}$  oxidiert. Die folgende Titration wird mit Hilfe einer  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung durchgeführt [4,39]. Bis auf

Vanadium wird diese Titration durch Verunreinigungen nicht gestört. Als Einschränkung für diese Methode gilt ein Massenanteil an metallischem Eisen von 5 – 95 %. Neben der Titration kann das gelöste metallische Eisen auch mittels Atomspektroskopie detektiert werden [39].

Neben der nasschemischen Titration und der Spektroskopie existiert eine Vielzahl an alternativen Verfahren, z.B. Komplexometrie, Gravimetrie und Photometrie, die für die qualitative und quantitative Analyse von Eisenerz- und Eisenschwammproben verwendet werden können. In der Industrie wird die Titration aufgrund genauerer Werte bevorzugt. Die Begleitelemente wie Aluminiumoxid, Siliziumoxid, etc. werden mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse gemessen.

### **2.3.2 Siebanalyse**

Die Siebanalyse gilt als klassisches Analysetrennverfahren für polydisperse Feststoffe und dient zur Ermittlung der KGV (Korngrößenverteilung). Die Siebanalyse ist nach DIN 66165 genormt und ist nach einer Trocknung bei 105 °C durchzuführen (siehe DIN-Taschenbuch Nr. 133 [40]). Die gebräuchlichste Methode für Partikeldurchmesser > 100 µm ist die Wurfsiebprüfung, bei welcher mehrere Siebe mit steigendem Lochdurchmesser übereinander angeordnet sind und mit definierter Frequenz und Amplitude eine vertikale Schwingbewegung ausführen. Idealerweise stimmen Dauer der Schwingbewegung und des Partikelwurfes überein. Bei Partikeln < 30 µm sollte auf eine Nasssiebung ausgewichen werden. Die maximale Aufgabemenge sollte so gewählt werden, dass nach der Siebung die Partikelanzahl pro Sieb geringer als dessen Maschenanzahl ist. Die prinzipielle Siebdauer soll empirisch durch Kontrollwägen festgestellt werden [33].

Nach dem Sieben soll der Durchgang eines jeden einzelnen Siebes erfasst werden, die Massen sind zu kumulieren und als Siebkurve (Abbildung 2-11) darzustellen.

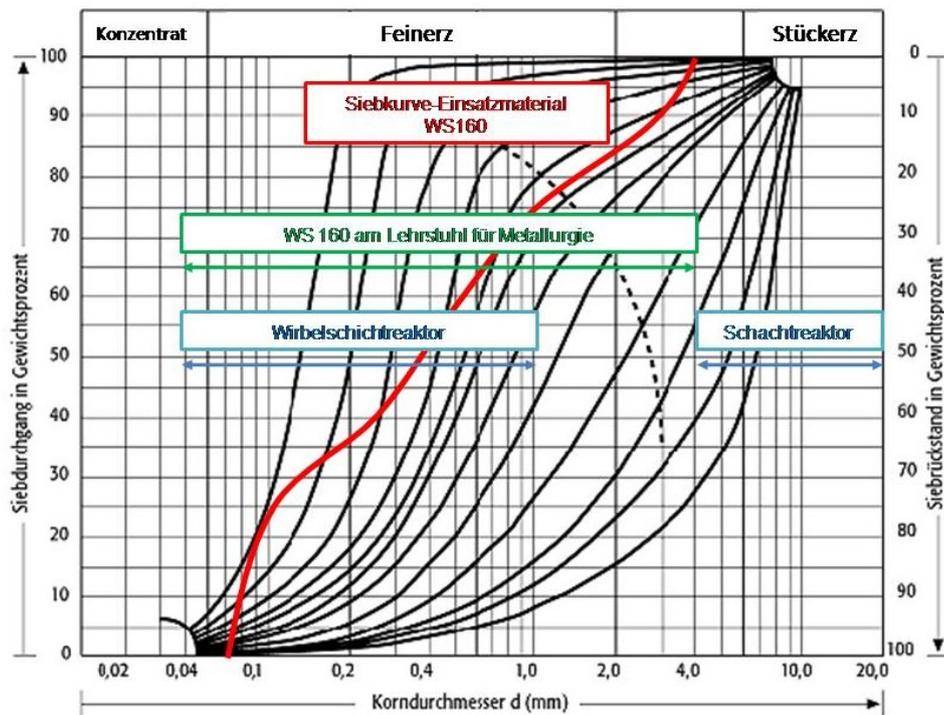


Abbildung 2-11: Siebcurve für unterschiedliche Schüttgüter [41]

Besonders in Hinblick auf die Ausbildung des Wirbelbettes ist es wichtig ein Einsatzmaterial mit definierter Siebcurve zu verwenden. Wie in Kapitel 2.2 erwähnt ist der repräsentative Partikeldurchmesser  $d_p$  ausschlaggebend für das Verhalten der Fluidisierung, dieser Durchmesser liegt in der Siebcurve in der Nähe des  $d_m$ , also dem Korndurchmesser, bei dem der Siebdurchgang 50 % des Gesamtmaterials beträgt (siehe Abbildung 2-11).

### 2.3.3 Morphologische Analyse (LIMI)

Die morphologische Auswertung der Erzproben wird mit einem Auflichtmikroskop durchgeführt. Dazu wird ein Schliff angefertigt. Die dazu nötigen einzelnen Schritte sind Erzvorbereitung, Schleifen, Feinschleifen und Polieren. Zuerst wird das zu untersuchende Material in Kunstharz eingebettet. Danach wird mehrmals mit abnehmender Korngröße geschliffen bevor durch Polieren die endgültige ebene Oberfläche für die Mikroskopie vorhanden ist [42].

Folgend sollen Erscheinungsformen von Eisenerzmodifikationen diskutiert werden:

**Eisen (Fe):** Reineisen kommt selten natürlich vor, daher ist dieses in Roherzproben nicht zu erwarten. Das Reflexionsvermögen unter dem Lichtmikroskop ist sehr hoch und beträgt 64 %, die Polierbarkeit ist gut. Es erscheint in signifikanter weißer Farbe, durch die starke Reflexion ist eine Verwechslung mit anderen mineralischen Phasen unwahrscheinlich (siehe Eisen am Kornrand in Abbildung 4-33). Chemisch zeigt Eisen ein Aufbrausen bei  $\text{HNO}_3$ - oder  $\text{HCl}$ -Zugabe [42]. Die beiden Eisenphasen Ferrit und Austenit zeigen keinen Unterschied unter dem Lichtmikroskop [15].

**Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ):** Der sehr weit verbreitete Hämatit erscheint meist in Form von länglichen Plättchen mit stängeliger oder nadeliger Form. Kristallographisch kann der Hämatit in ideomorpher, hypideomorpher oder xenomorpher Form auftauchen (siehe Abbildung 2-12). Ein ideomorpher („eigengestaltiger“) Hämatit besitzt eine definierte Grenzfläche und erscheint kantig. Das Innere zeigt keine Poren und ist sehr dicht. Ein hypideomorpher Hämatit zeigt hingegen nur auf einer Seite eine definierte Grenzfläche. Der xenomorphe Hämatit ist unregelmäßig und besitzt keine definierte Kristallgrenzfläche, der Hämatitkristall geht unmittelbar in angrenzende andere Kristalle über. Generell besitzt ein xenomorpher Hämatit eine größere spezifische Oberfläche und gegenüber dem ideomorphen Hämatit eine porösere Matrix, woher die etwas bessere Reduzierbarkeit rührt [43].

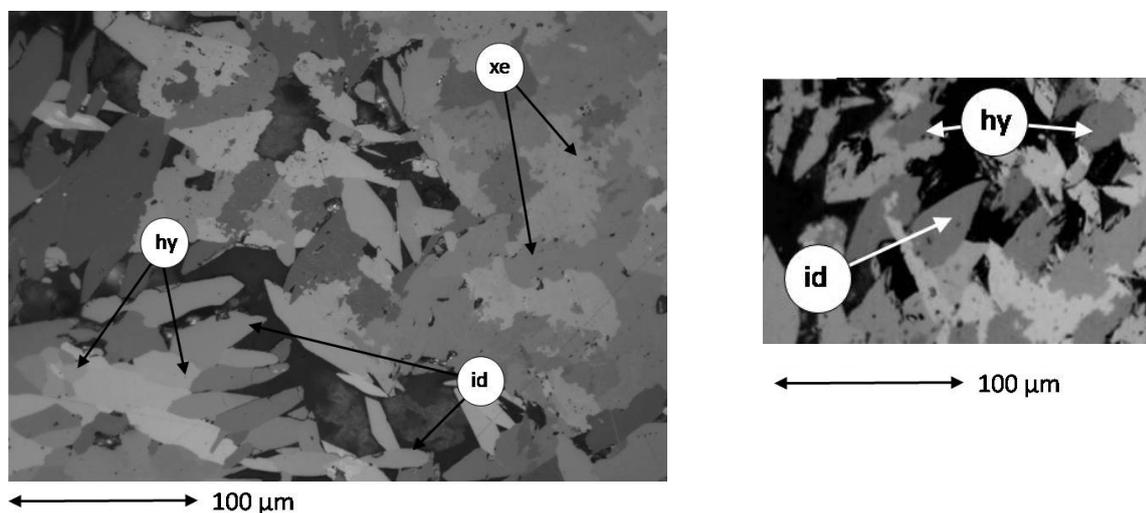


Abbildung 2-12: hämatitisches Eisenerz mit ideomorphen (id), hypideomorphen (hy) und xenomorphen (xe) Hämatiten [28,43]

Aber nicht nur die Kristallform, sondern auch die Dichte und die Korngröße sind wesentliche Parameter zur Festlegung des Hämatittyps (nach Mali [43] neun Primärtypen). Oft korreliert die Dichte des Hämatitkristalls indirekt proportional zur Kristallgröße, das heißt, submikroskopische Hämatitkörner ( $< 10 \mu\text{m}$ ) besitzen die geringste Porosität und sind daher

eher schlechter reduzierbar. Prinzipiell gilt jedoch beim Hämatit, dass die Entstehungsgeschichte einen besonders großen Einfluss auf die morphologische Struktur besitzt. Geologisch betrachtet haben Druck, Temperatur, Strömungen, etc. einen signifikanten Einfluss auf die Hämatitkristallgröße. So entsteht durch das Entwässern von Limonit ein sehr mikroporöser Hämatit, durch die Oxidation von Magnetit hingegen dichtes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [43]. Der Hämatit ist schlechter polierbar als Magnetit und zeigt daher ein schlechtes Reflexionsvermögen (25 %). Dadurch ist er unter dem Lichtmikroskop meist gräulich mit bläulichem Unterton. Bei Beleuchtung mit Schräglicht erscheint er rubinrot.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{KOH}$  zeigen keine Ätzwirkung. Eine pseudomorphe Form des Hämatits durch Magnetitverdrängung wird als Martit bezeichnet. Bei der Martitisierung wächst der Martit lamellenförmig in das Korninnere des Magnetits. Dadurch ergibt sich seine charakteristische, gegitterte Struktur, die in Abbildung 2-13 gut erkennbar ist [15,42].

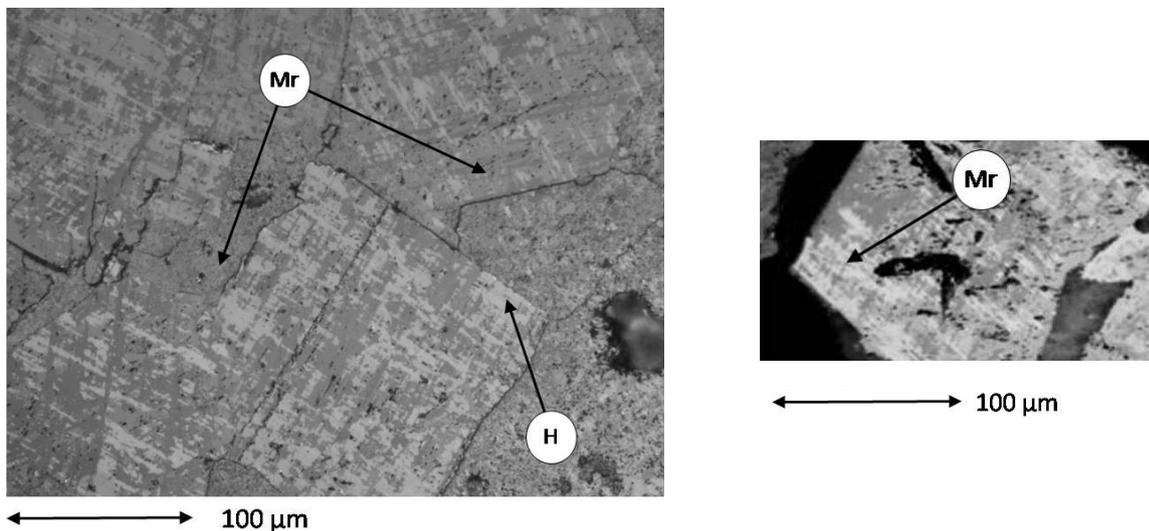


Abbildung 2-13: gegitterter Martit (dunkel) und Hämatitgitter (hell) [28,43]

*Limonit ( $\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ):* Der Limonit erscheint gegenüber Hämatit und Magnetit in einem dunkleren Grau. Im Schräglicht wird die Färbung braun. Limonit gilt als sehr verbreitet und kommt in sehr vielen unterschiedlichen Strukturformen vor. Er kann lagenförmig, als Häufung, als Pseudomorphose oder in Trümmern, als auch als Ooid (siehe Abbildung 2-14 rechts) vorliegen. Als Pseudomorphose kann der Limonit an Stelle von Pyrit, Magnetit, Hämatit, Siderit oder sogar organischen Materials (siehe Robe River Abbildung 4-37) in Erscheinung treten [43]. Die Polierbarkeit ist nicht definiert, da sie sich mit der Porosität und den Verwachsungsarten ändert. Die Reflexion beträgt ca. 15 %, ist also gering und führt zu einem matten Bild. Limonit wird durch Ätzen nicht angegriffen [15,42].

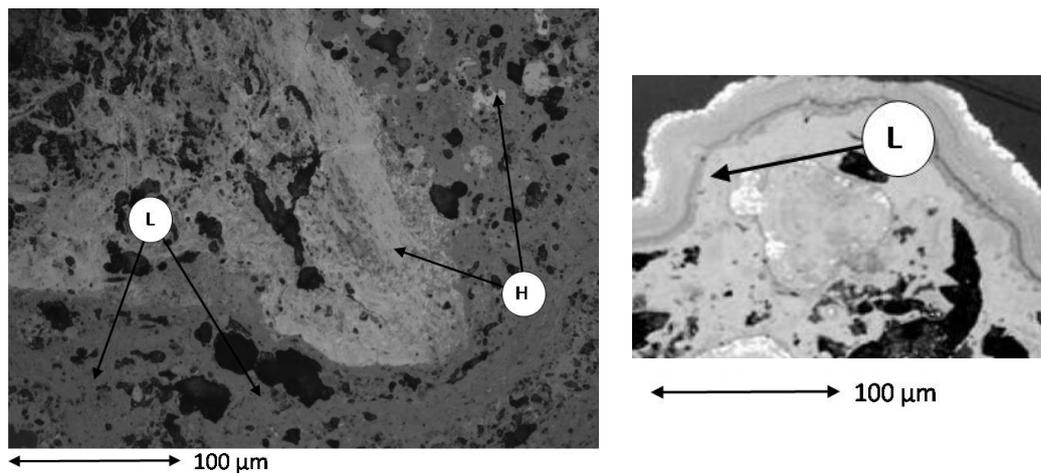


Abbildung 2-14: dunkler Limonit und heller Hämatit (entwässerter Limonit) [28,43]

*Magnetit* ( $Fe_3O_4$ ): Der Magnetit besitzt nach Mali [43] drei primäre Strukturtypen (m1a, m1b, m1c), die von der Porosität und der Kristallgröße abhängen. Ähnlich dem Hämatit kann der Magnetit auch ideomorph, hypideomorph oder xenomorph auftauchen. Wieder hängt die Struktur von der Entstehungsgeschichte des magnetitischen Erzes ab. Der Magnetit zeichnet sich unter dem Lichtmikroskop durch scharfe Korngrenzen aus und lässt sich hervorragend polieren. Das Reflexionsvermögen beträgt 21 %, ist also mäßig und es entsteht eine gräuliche Färbung, Untertöne können von braun bis rosa schwanken. Eine Verwechslung mit anderen Mineralien ist beim Magnetit leichter möglich. Mit HCl kann Magnetit geätzt werden [15,42].

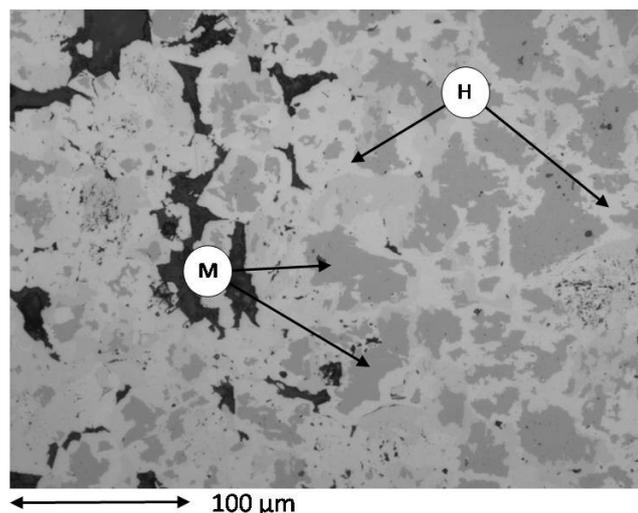


Abbildung 2-15: xenomorpher Magnetit (dunkel) mit Hämatitrand (hell) [43]

*Maghemit* ( $Fe_2O_3$ ): Maghemit entsteht bei der Oxidation von Magnetit. Er ist durch eine besonders reguläre Gitterform gekennzeichnet. Für die Reduktionsversuche hat der Maghemit keine wesentliche Bedeutung und auch in den natürlichen Eisenerzen wird er selten beobachtet.

*Eisenspat* ( $FeCO_3$ ): Die Reflexion beschränkt sich auf 6-9 %, daher erscheint der Eisenspat gräulich bis dunkelgrau. Er zeigt Bireflexion, d.h. durch Schräglicht erhält er eine weiße bis gelbe Farbe. Die sehr gute Spaltbarkeit ist durch geradlinige Kristallgrenzen zu erkennen. Reiner Eisenspat selbst gilt als selten, jedoch sind Modifikationen mit Mg oder Mn –  $(Mg,Fe)CO_3$  oder  $(Mn,Fe)CO_3$  - häufig. Mit  $HNO_3$  und  $HCl$  reagiert Eisenspat unter Aufbrausen [15,42]. Ein bereits etwas entsäuerter Siderit ist in Abbildung 4-45 anhand seines ideomorphen und kantigen Aussehens zu identifizieren.

*Wüstit* ( $FeO$ ): Der Wüstit zeichnet sich durch eine gräuliche, je nach Porosität hellere oder dunklere Färbung aus. Die Struktur kann sehr vielfältig sein, sie hängt dabei wegen dem nichtnatürlichen Vorkommen von Entstehungsbedingungen und ursprünglicher Morphologie ab. In Abbildung 2-16 ist ein mit Eisenkeimen durchsetzter Wüstit dargestellt [43].

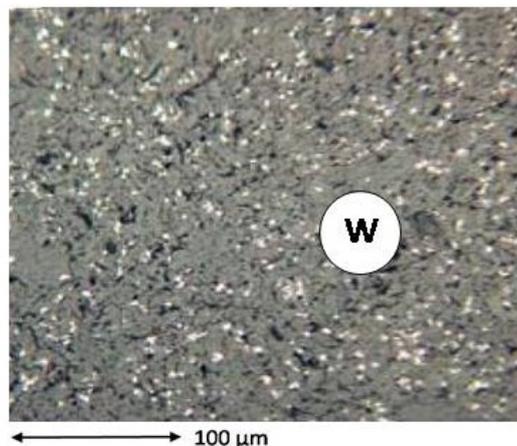


Abbildung 2-16: Wüstit (grau) mit verteilten Eisenkeimen (weiß) [28]

*Ilmenit* ( $FeTiO_3$ ): Der Ilmenit taucht als Eisen-Titan-Oxid oft als Begleitmineral in Eisenoxiden, besonders bei magnetitischen Erzen, auf. Unter dem Lichtmikroskop erscheint der Ilmenit matt grauweiß, die Polierbarkeit ist gut [15].

Weitere am Eisenerz beteiligte Mineralphasen sind der *Pyrit*  $FeS_2$ , *Magnetkies*  $FeS$  und Gangartphasen wie Quarz (sehr häufig), Aluminiumsilikate und Aluminiumhydroxide.

## **3 Anwendungen der Wirbelschichtreduktion bei Feinerzen**

Folgend sollen mit Hilfe der theoretischen Kenntnisse über Feinerzreduktion mittels Wirbelschichttechnologie Anwendungsbeispiele aus Labor und Industrie erörtert werden.

### **3.1 Wirbelschichtreaktor am Lehrstuhl für Metallurgie**

Die 1996 von der voestalpine Stahl und voestalpine Industrieanlagenbau (VAI, heute: Siemens VAI) entwickelte, und 2010 am Lehrstuhl für Metallurgie an der Montanuniversität Leoben neu aufgestellte Wirbelschichtretorte dient zur Erforschung des Reduktionsverhaltens von Feinerzen in einem Wirbelbett. Dabei ist die Verwendung nicht nur auf den wissenschaftlichen Gebrauch beschränkt, sondern zielt vor allem auf die Untersuchung von Erzen für den industriellen Gebrauch ab. Daher sind die ermittelten Daten zur prophylaktischen und laufenden Prozessoptimierung in großindustriellen Anlagen (v.a. FINEX<sup>®</sup> und FINMET<sup>®</sup>) wichtig [44].

Die technischen Hauptdaten sind Tabelle 3-I zu entnehmen.

Tabelle 3-I: technische Daten der Retorte

Maximale Einsatzmenge	5 kg
Durchmesser Probenraum	160 mm
Temperaturbereich	bis zu 850 °C
Druck (absolut)	nominal 1,4 bar maximal 1,6 bar
Gas-Durchflussmengen	bis zu 750 l/min
Ofenleistung	32 kW

Die gesamte Anlage mit ihrer groben Unterteilung der Hauptbereiche ist in Abbildung 3-1 erkennbar. Für genauere Informationen hinsichtlich Materialfluss und Anlagenlayout siehe Pichler [36].

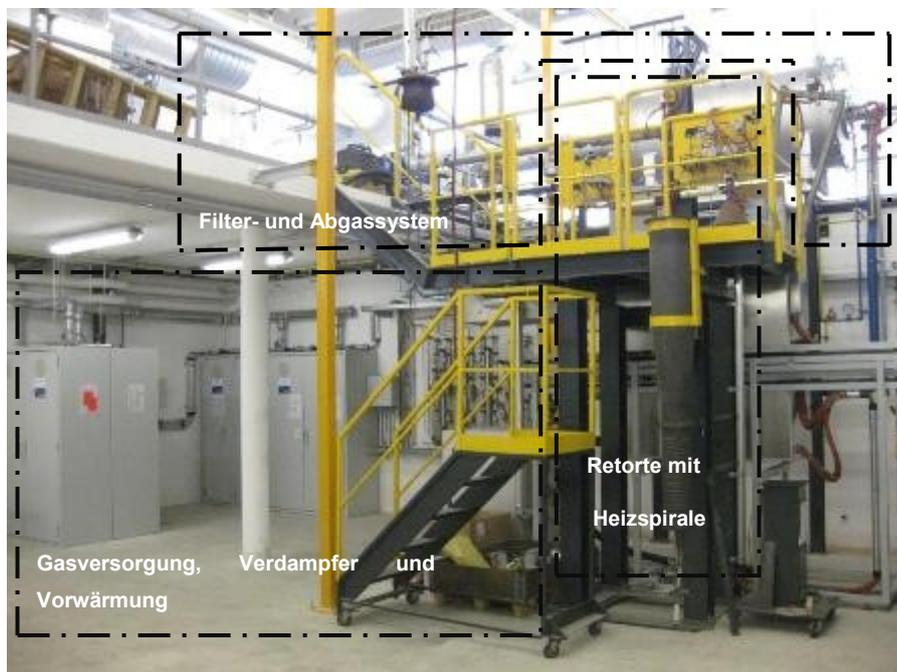


Abbildung 3-1: grobe Unterteilung der Gesamtanlage anhand einer realen Abbildung [44]

Hinsichtlich Fluidisierung sind die Bedingungen zwischen großindustrieller Anlage und Retorte ähnlich. Die Korngrößenverteilung ist miteinander vergleichbar und damit auch der Betriebspunkt im Reh-Diagramm, dies wird in Kapitel 4.1. genauer erläutert.

## 3.2 Industrielle Anwendung von Wirbelbettreaktoren zur Eisenerzreduktion

Zur Herstellung von Rohstahl haben sich im Laufe der Geschichte mehrere Verfahrensrouten (Abbildung 3-2) entwickelt. Jede einzelne zeichnet sich durch spezielle Konzepte für den Rohstoffeinsatz aus, verfügt über spezifische Reaktionsaggregate und führt letztendlich zum gleichen Produkt, dem Rohstahl. Heute haben sich zwei wesentliche Routen zur Rohstahldarstellung durchgesetzt. Mit 2/3 der weltweiten Kapazität ist die Herstellung über die Hochofen-Konverter-Route (BF-BOF) die dominierende Route. Daneben steht mit ca. 30 % der weltweiten Produktionsmenge die Route über den Elektrolichtbogenofen (EAF). Näheres zu den beiden dominierenden Routen ist [45] zu entnehmen. Als mengenmäßig untergeordnete Wege haben sich Schmelzreduktion (SR) und Direktreduktion (DR) im Laufe der letzten Jahrzehnte etabliert. Beide Verfahrensrouten können auf den Einsatz von Wirbelschichtreaktoren zurückgreifen.

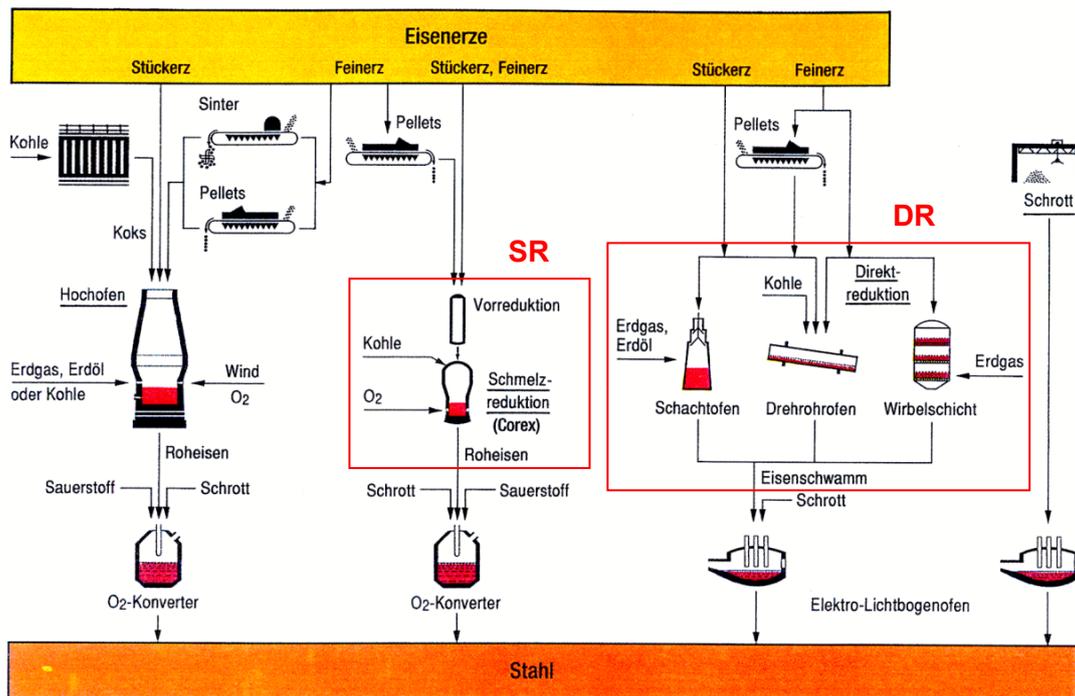


Abbildung 3-2: Verfahrensrouten zur Rohstahlherstellung [45]

Bei den *Schmelzreduktionsverfahren* kann ein Wirbelschichtreaktorsystem als Vorreduktionsaggregat geschaltet werden. FINEX<sup>®</sup>, Hismelt<sup>®</sup> und DIOS sind Beispiele für solche Verfahrenskombinationen. Sie führen dabei das Einsatzmaterial, in der Regel Feinerze wie Sinter- und Pelletfeed, den Wirbelschichtreaktoren zur Vorreduktion zu. Es wird

dadurch ein hochmetallisiertes, festes Zwischenprodukt erzeugt, das im zweiten Schritt in einem Schmelzreaktor zu Roheisen aufgeschmolzen wird.

HISmelt<sup>®</sup> (jointventure-Projekt von RioTinto, Nucor, Mitsubishi und Shougang in Australien) bezeichnet ein Verfahren, welches in einem Wirbelschichtreaktor vorreduziertes Eisenerz und Kohle direkt in eine Schmelze einbringt, das Roheisen wird kontinuierlich abgestochen. [46,47]. Das japanische DIOS<sup>®</sup>-Projekt blieb auf den kleinindustriellen Rahmen beschränkt. Hier werden zwei Wirbelschichtreaktoren jeweils zur Vorwärmung und zur Vorreduktion genutzt, bevor das Material zusammen mit Kohle und Sauerstoff in ein Schmelzbad geblasen wird. Aus dem Schmelzreduktionsofen wird das Roheisen abgestochen [48].

Die zurzeit höchste industrielle Reife bei der Umsetzung der Wirbelschichttechnologie zur Feinerzreduktion ist mit dem FINEX<sup>®</sup>-Verfahren realisiert. Derzeit sind zwei Anlagen mit einer jährlichen Produktionsleistung von 900.000 t bzw. 1,5 Mio.t Roheisen in Betrieb und eine dritte für 2,2 Mio. t ist im Bau. Alle Anlagen befinden sich in Pohang (Südkorea). Abbildung 3-3 zeigt die Material- und Gasflüsse im FINEX<sup>®</sup>-Prozess. Die Hauptprozessstufen des Verfahrens sind die mehrstufige Wirbelschichtkaskade zur Reduktion der Feinerze zu DRI und ein Einschmelzvergaser zur Produktion von flüssigem Roheisen. Das Einsatzmaterial wird in vier Wirbelschichtstufen reduziert und anschließend zu HCI (Hot Compacted Iron) brikettiert. Dieses stückige, vorreduzierte Material wird im Einschmelzvergaser eingesetzt, mit Hilfe der Reaktionswärme aus der Vergasung von Kohle mit Sauerstoff aufgeschmolzen und als Roheisen mit Schlacke abgestochen. Das durch die Kohlevergasung im Einschmelzvergaser erzeugte Reduktionsgas wird in den Wirbelschichtreduktionsstufen im Gegenstrom zum Feststoff geführt [49,50].

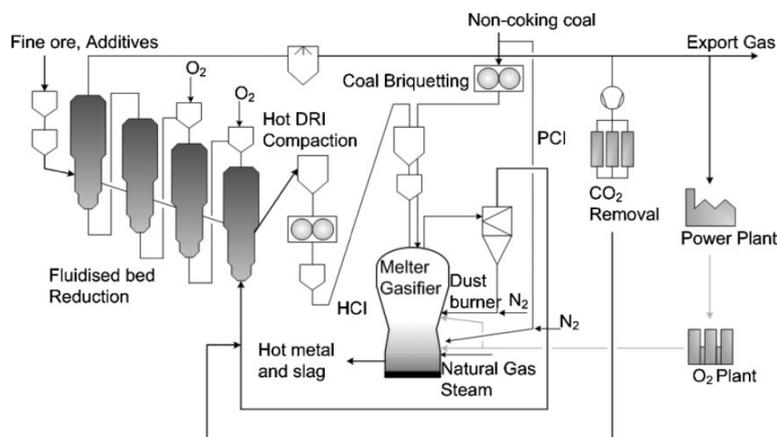


Abbildung 3-3: schematische Darstellung des FINEX<sup>®</sup>- Verfahrens [51]

Eine Modifizierung des FINEX<sup>®</sup>-Verfahrens ist der 3-stufige Betrieb der Wirbelschichtreaktoren. Tabelle 3-II zeigt die nötigen Prozessparameter für einen 3-stufigen Betrieb. Der standardisierte Prozessablauf für die WS160- Retorte am Lehrstuhl für Metallurgie basiert auf den Gaszusammensetzungen eines 3-stufigen Verfahrens.

Tabelle 3-II: Prozessbedingungen im industriellen Prozess-FINEX<sup>®</sup>

	R1	R2	R3
<b>H<sub>2</sub></b>	17,7%	16,5%	16,0%
<b>H<sub>2</sub>O</b>	5,6%	7,1%	8,7%
<b>CO</b>	46,7%	38,9%	36,5%
<b>CO<sub>2</sub></b>	21,0%	28,5%	29,8%
<b>CH<sub>4</sub></b>	1,5%	1,6%	1,6%
<b>N<sub>2</sub></b>	7,5%	7,4%	7,4%
<b>T<sub>Eintritt</sub></b>	760°C	750°C	480°C
<b>p</b>	~ 4 bar	~ 4 bar	~ 4 bar

Bei den *Direktreduktionsverfahren* für Feinerze wird als Endprodukt nicht Roheisen, sondern DRI (Direct Reduced Iron) erzeugt. Das heißt, hier kommt es zu keiner schmelzflüssigen Phase. Beispiele für diese Verfahrensrouten sind FINMET<sup>®</sup> und Circored<sup>®</sup> bzw. Circofer<sup>®</sup> im Pilotstadium [50]. In der Vergangenheit entstanden viele ähnliche Verfahren, jedoch wurde ihr Betrieb eingestellt bzw. die Weiterentwicklung nicht mehr verfolgt. Beispiele dafür sind IronCarbide<sup>®</sup>, FIOR<sup>®</sup>, HIB<sup>®</sup> (Nulron) [50,52,53]. Die Entwicklung für einige dieser Verfahren hatte bereits in den 50er Jahren des 20. Jhdts. begonnen.

Eines der frühesten Verfahren ist das Nulron-Verfahren, welches später zum HIB<sup>®</sup> (High Iron Briquet-Verfahren) weiterentwickelt wurde. Hier erfolgt die Reduktion durch Wasserstoff und Kohlenmonoxid bei 800°C in einem Wirbelschichtreaktor. Die Reduktionsgase werden aus Erdgas katalytisch generiert. Das Einsatzmaterial soll einen Partikeldurchmesser < 1,65 mm besitzen. Nach einer Aufheizetage mit 325 °C gelangt das Material nacheinander in zwei Wirbelschichtreaktoren, wobei im ersten Reaktor zu FeO reduziert, im zweiten zu einem Metallisierungsgrad von rund 70 % fertigreduziert wird [54].

Ein weiteres historisches, jedoch für die generelle Entwicklung der Wirbelschichtdirektreduktion wichtiges Verfahren, stellt das Esso-FIOR<sup>®</sup>-Verfahren dar. Dieses Verfahren wurde in Halifax (Nova Scotia) und Baton Rouge (Louisiana) entwickelt und 1976 in Matanzas (Venezuela) zum ersten Mal industriell (400.000 t/a) angewendet. Durch katalytische Umwandlung von Erdgas oder Erdöl mit Wasser wird ein CO- haltiges, H<sub>2</sub>- reiches Reduktionsgas erzeugt, welches im Gegenstromprinzip durch vier

Wirbelschichtretorten geführt wird. Das Erz wird in der ersten Stufe vorgewärmt und in den drei weiteren Stufen zu 92 % metallisiert. Das eingesetzte Kornband besitzt einen Durchmesser von unter 4,76 mm, wobei 20 % der Partikel einen Durchmesser von unter 0,044 mm besitzen. Seit 2000 ist die FIOR<sup>®</sup>-Anlage in Venezuela außer Betrieb [54,55].

Eine Weiterentwicklung des FIOR<sup>®</sup>-Prozesses ist der FINMET<sup>®</sup>-Prozess. Er basiert ebenfalls auf 4 Wirbelschichtreaktoren, die seriell in einer Kaskade angeordnet sind. Als Prozessgas dient ein H<sub>2</sub>-CO-Gemisch, welches durch Erdgasreforming mit Wasser generiert wird. Das Reduktionsgas fließt im Gegenstrom zum Eisenerz, wobei die Reduktionskraft von R1 bis R4 abnimmt. Unterschiede zum FIOR<sup>®</sup>-Prozess ergeben sich durch den höheren Gehalt an CO im Reduktionsgas, der Endreduktionsgrad des DRI ist mit 93 % ähnlich dem FIOR<sup>®</sup>-DRI. Das DRI wird brikettiert und als HBI auf den Markt gebracht. 1999 und 2000 wurden Anlagen mit Kapazitäten von jeweils 2,2 Mio. t HBI pro Jahr in Australien und Venezuela errichtet [45,56]. In Tabelle 3-III sind die Prozessparameter des 4- stufigen FINMET<sup>®</sup>-Verfahrens aufgelistet, ein Vergleich mit den Prozessparametern des FINEX<sup>®</sup>-Prozesses (Tabelle 3-II) zeigt wesentliche Unterschiede in Form eines höheren Prozessdrucks, höheren H<sub>2</sub>-Gehalt und eines hohen CH<sub>4</sub>-Gehalts im Reduktionsgas.

Tabelle 3-III: Prozessbedingungen im industriellen Prozess-FINMET<sup>®</sup> [56]

	R1	R2	R3	R4
<b>H<sub>2</sub></b>	60,0 %	54,0 %	52,6 %	44,2 %
<b>H<sub>2</sub>O</b>	2,0 %	7,5 %	12,0 %	19,0 %
<b>CO</b>	6,5 %	7,3 %	6,3 %	4,6 %
<b>CO<sub>2</sub></b>	2,6 %	1,4 %	2,1 %	6,0 %
<b>CH<sub>4</sub></b>	21,5 %	21,3 %	21,0 %	16,2 %
<b>N<sub>2</sub></b>	7,4 %	8,5 %	6,0 %	10,0 %
<b>T<sub>Eintritt</sub></b>	785°C	725°C	635°C	450°C
<b>p</b>	11-13 bar	11-12,5 bar	11-12 bar	11-11,5 bar

Neben dem FINMET<sup>®</sup>-Prozess ist das Circored<sup>®</sup>-Verfahren das einzige noch bestehende industrielle Verfahren zur Direktreduktion mittels Wirbelschichttechnologie. Beim Circored<sup>®</sup>-Prozess wird das Feinerz in zwei Wirbelschichtreaktoren zu einem Metallisierungsgrad von 95 % reduziert. Eine Anlage mit einer Leistung von 500.000 t/a ist in Trinidad in Betrieb [45,50]. Neben den genannten industriell und teilindustriell umgesetzten Verfahren gibt es eine große Zahl an Verfahrenskonzepten, die im Labor entwickelt worden sind, jedoch bis heute nicht ihre industrielle Reife erreicht haben. Tabelle 3-IV soll die bis heute entwickelten Verfahren zur Eisenerzreduktion mittels Wirbelschichttechnologie aufzeigen. Den einzelnen Verfahren sind der Zeitraum und Ort der Entwicklung und die Kapazität des Verfahrens

beigestellt. Die heute industriell angewendeten Verfahren (FINMET<sup>®</sup>, Circored<sup>®</sup>, FINEX<sup>®</sup>) sind hervorgehoben.

Tabelle 3-IV: Aktuelle und historische Verfahren zur Wirbelschichtreduktion von Eisenerzen  
[45,53,54,55,57-59]

	<u>Schmelzreduktion</u>	<u>Direktreduktion</u>
Industrielles Stadium  (in Betrieb)	<b>HISmelt<sup>®</sup></b> (AUS, 2003-2010, 400.000 t/a)  <b>FINEX<sup>®</sup></b> (KOR-A, 1990er-heute, 2,3/4,5 Mio. t./a)	<b>HIB<sup>®</sup></b> (USA, als Nulron 1950er, 1970er-1981, 800.000 t/a)  <b>FIOR<sup>®</sup></b> (USA-VEN, 1960er-2000, 400.000t/a)  <b>FINMET<sup>®</sup></b> (A-VEN, 1990er-heute , 4,4 Mio. t/a)  Ironcarbide <sup>®</sup> (USA, 1990er)  <b>Circored<sup>®</sup></b> (D-USA, 400.000t/a)
Halbindustrielles Stadium	<b>DIOS</b> (J, 1990er)	<b>Novalfer</b> (F, 1940er-70er, 60t/d)  H-Iron (USA, 1950er-70er, 120t/d)  <b>Nucor/ICH-Verfahren</b>  <b>Qualitech/Kawasaki-Verfahren</b>
Laborstadium	Elektrofließbett-Verfahren (D, 1950er-70er, 2,5 t/d)  Flame-Smelting-Verfahren (GB, als Cyclosteel 1950er, 1960er, 20 t/d)	<b>Arthur D. Little-Verfahren</b> (USA, 1960er, 1t/d)  <b>CO-C-Eisen-Verfahren</b> (D, 1950er)  <b>Stelling-Verfahren</b> (SWE, 1950er, 100 kg/d)  <b>IMET- Verfahren</b> (R, 1960er)  <b>Montecatini-Verfahren</b> (ITA)  <b>Miscellaneous-Verfahren</b>  <b>Circofer-Verfahren</b> (D, 5t/d)  <b>Spirex-Verfahren</b>  <b>Procedyne-Verfahren</b>

## **4 Methodik der Teilprobenahme und morphologische Auswertung**

Im folgenden Kapitel soll die Inbetriebnahme eines Probenahmesystems für die WS-Retorte dokumentiert und mit Hilfe einer Methodik ein standardisierter Versuchsablauf erstellt werden. In sechs Versuchen wurden sechs unterschiedliche Eisenerze eingesetzt. Mit Hilfe einer morphologischen Analyse am Lichtmikroskop soll die Evolution dokumentiert werden.

### **4.1 Entwicklung einer Methodik zur Probenahme - Problematik und standardisierter Versuchsablauf**

Die am Lehrstuhl für Metallurgie installierte Wirbelschichtretorte dient zur Untersuchung des Reduktionsverhaltens von Feineisenerzen. Dazu wird im Batch-Betrieb das Roherz in die Retorte gefüllt und in einem 3-stufigen Standardversuch mit dem Reduktionsgas aus einer Gasversorgungsanlage zu Eisenschwamm reduziert. Um den Unterschied von diversen Roherzen hinsichtlich Reduktion erarbeiten zu können, ist eine reproduzierbare Durchführung des Standardtests nötig. Dazu wurden einige Testparameter gewählt, die für den Versuch einzuhalten sind.

### Standardisierte Versuchsparameter

Aus den vorhergehend beschriebenen theoretischen Ansätzen, den Erfahrungen aus dem industriellen Betrieb und den praktischen Überlegungen haben sich folgende Bedingungen an das Probenmaterial als vorteilhaft erwiesen:

- Probenmasse: 3500 g pro Versuch
- definierte Korngrößenverteilung nach Tabelle 4-I

Tabelle 4-I: Korngrößenverteilung des Einsatzmaterials für den standardisierten Versuch

Korngrößenfraktion	Masse in %	Masse (Standardversuch)
≥ 4 mm	0 %	0 g
2,8 - 4 mm	13,3 %	465,5 g
1 - 2,8 mm	13,3 %	465,5 g
0,5-1 mm	16 %	560 g
0,25-0,5 mm	17,4 %	609 g
0,125 – 0,25 mm	14,7 %	514,5 g
0,063-0,125 mm	25,3 %	885,5 g
< 0,063 mm	0 %	0 g
<b>Summe</b>	<b>100 %</b>	<b>3500 g</b>

Den Ausgangspunkt für die einzuwiegenden Massen der unterschiedlichen Korngrößenfraktionen bildet die Siebkurve mit den charakteristischen Prozentsätzen für jede einzelne Fraktion. Hinsichtlich der Fluidisierung im standardisierten Versuch lässt sich die Betriebsgerade im Reh-Diagramm eintragen. Abbildung 4-1 zeigt links die Bereiche für unterschiedliche Gas-Feststoff-Reaktoren (a-Schachtofen, c-Wirbelschichtreaktor) und rechts das fluidisierte Kornband in der WS-Retorte als Gerade. Damit lassen sich Rückschlüsse auf das größte und kleinste Partikel, welches mit der definierten Leerrohrgeschwindigkeit fluidisiert wird, erstellen.

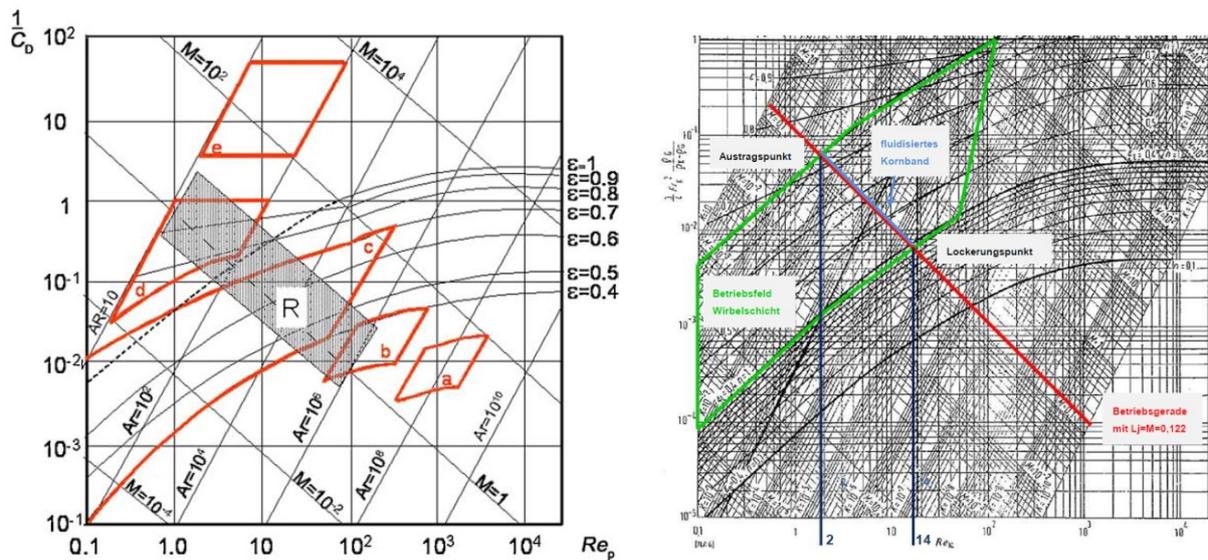


Abbildung 4-1: Betriebsfeld und fluidisiertes Kornband im Reh-Diagramm [36,50]

Im Fall des standardisierten Versuchs (Leerrohrgeschwindigkeit 0,9 m/s) befinden sich theoretisch alle Partikel mit einem Durchmesser zwischen 0,1 und 0,8 mm fluidisiert im Wirbelbett (ermittelt aus den Re-Zahlen 2 und 14 [36], in der Praxis werden jedoch auch größere Partikel fluidisiert). Die Feianteile werden mit Hilfe eines Zyklons in das Wirbelbett zurückgeführt um die Stabilität des Betts zu gewährleisten.

Aus dem Gedanken, den Versuch möglichst nahe an den großtechnischen Prozessbedingungen (Tabelle 3-II) durchführen zu können, wird das Versuchsprogramm folgendermaßen definiert:

- Temperaturen und Gaszusammensetzungen gemäß Tabelle 4-II
- Leerrohrgeschwindigkeit 0,9 m/s
- Druck 1,4 bar

Tabelle 4-II: Versuchsbedingungen

Gaszusammensetzung		Konzentrationen Industrielle Anlage			Konzentrationen Versuchsanlage			Gasflüsse Versuchsanlage						
		R1 [%]	R2 [%]	R3 [%]	R1 [%]	R2 [%]	R3 [%]	Abkühlen [NI/min]	R1 [NI/min]	Aufheizen [NI/min]	R2 [NI/min]	Aufheizen [NI/min]	R3 [NI/min]	Aufheizen [NI/min]
Gas-Spezies	H2	17,7%	16,5%	16,0%	17,6%	17,3%	14,7%		68,1		67,7		77,9	
	H2O	5,6%	7,1%	8,7%	5,6%	7,5%	8,0%		21,5		29,1		42,4	
	CO	46,7%	38,9%	36,5%	46,4%	40,9%	33,5%		179,6	N2 - geregelt	159,6		177,8	
	CO2	21,0%	28,5%	29,8%	20,9%	29,9%	27,4%		80,8		116,9		145,2	
	CH4	1,5%	1,6%	1,6%	0,0%	0,0%	0,0%		0,0		0,0	N2 - geregelt	0,0	
	N2	7,5%	7,4%	7,4%	9,5%	4,4%	16,4%	150	36,7		17,2		87,2	
Temperatur [°C]		760	750	480					760	760	750	750	480	480
Verweilzeit [min]		40	30	30				ca. 150	40	ca. 10	30	ca. 35	30	ca. 60

Die definierte Zusammensetzung des Reduktionsgases in jeder einzelnen Reduktionsstufe führt zu spezifischen Betriebspunkten (Tabelle 4-III und Abbildung 4-2), die im Baur-Glaessner-Diagramm eingetragen werden können.

Tabelle 4-III: GOD in den einzelnen Reduktionsstufen

	R3	R2	R1
GOD	42,3%	39,5 %	29,2 %
T	480°C	750°C	760°C

Nur durch das Einhalten von diesen definierten Prozessbedingungen lässt sich ein Vergleich über die Reduktionsfähigkeit von unterschiedlichen Eisenerzen erstellen.

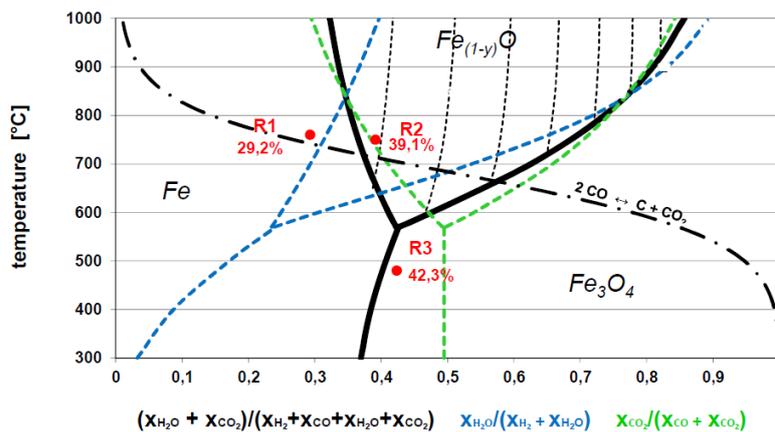


Abbildung 4-2: Betriebspunkte der WS im Baur-Glaessner-Diagramm [60]

## 4.2 Probenahmesystem und Methodik

Aufgrund des Batch-Betriebs des Wirbelschichtreaktors war bei früheren Versuchen eine Entnahme nur nach Versuchsende bzw. nach einem gezielten Abbruch möglich. Aus der Überlegung die Reduktion während der einzelnen Reduktionsstufe bei gleichem Probenmaterial darstellen zu können, hat sich die Idee entwickelt, ein Probenahmesystem zu entwickeln, welches es ermöglicht, während des Prozesses eine Teilprobe zu entnehmen. Dabei spielen die inerte Stickstoffatmosphäre im Probenahmesystem als auch das Abschrecken durch eine Wasserkühlung im Teilprobebehälter eine besondere Rolle. Beides soll dazu beitragen ein möglichst unverfälschtes Bild des Eisenerzes nach der jeweiligen

Reduktionsphase zu erhalten. Folgend soll kurz auf den Aufbau des Probenahmesystems (Abbildung 4-3) eingegangen werden.

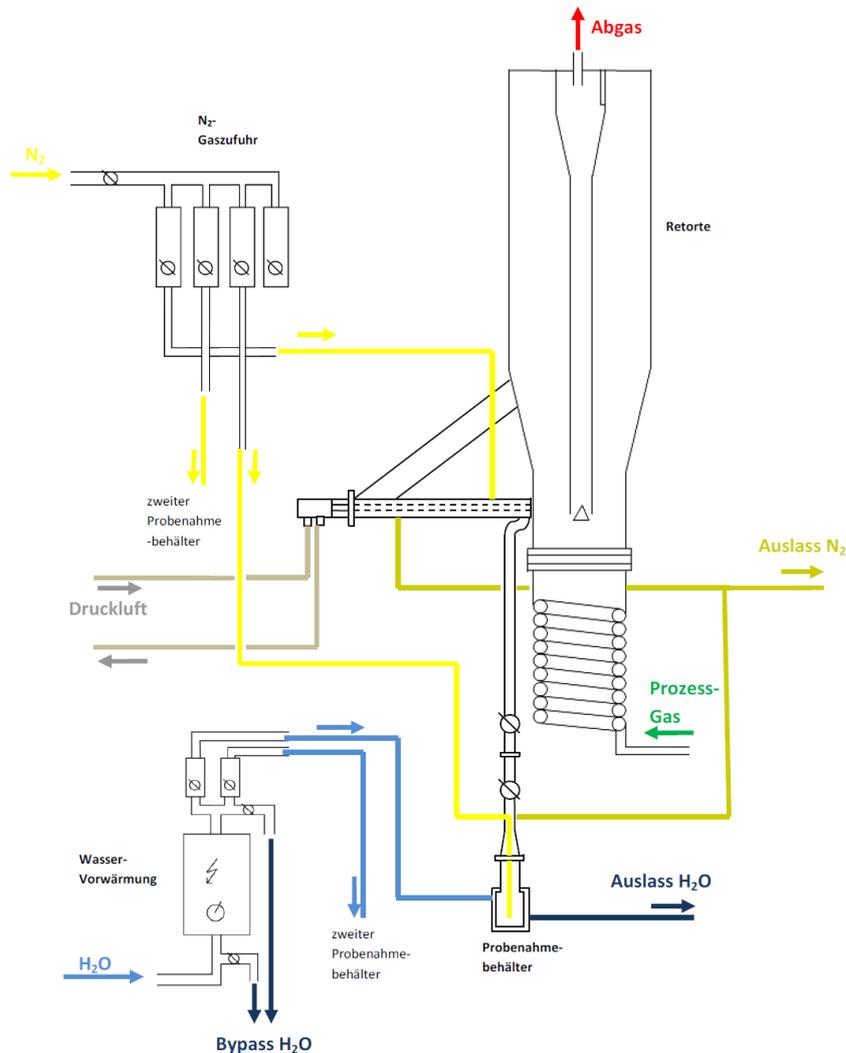


Abbildung 4-3: Layout des Probenahmesystems

Kernstück des Systems ist das Entnahmesystem mit einem pneumatisch zu betätigenden Verschlusskolben. Ein mit Druckluft zu betätigender Zylinder bewegt den Kolben, wobei dieser während des Betriebes die Öffnung zur Retorte verschlossen hält (siehe Abbildung 4-4 links). Wird der pneumatische Zylinder betätigt, schiebt dieser den zentral gelagerten Kolben nach hinten. Durch die Öffnung wird aufgrund der Druckdifferenz eine Teilprobe aus der Retorte extrahiert. Unterhalb der Entnahmekammer schließt ein Verbindungsrohr an, an dessen Ende sich ein durch zwei Kugelhähne getrennter Teilprobebehälter (siehe Abbildung 4-4 rechts) befindet.

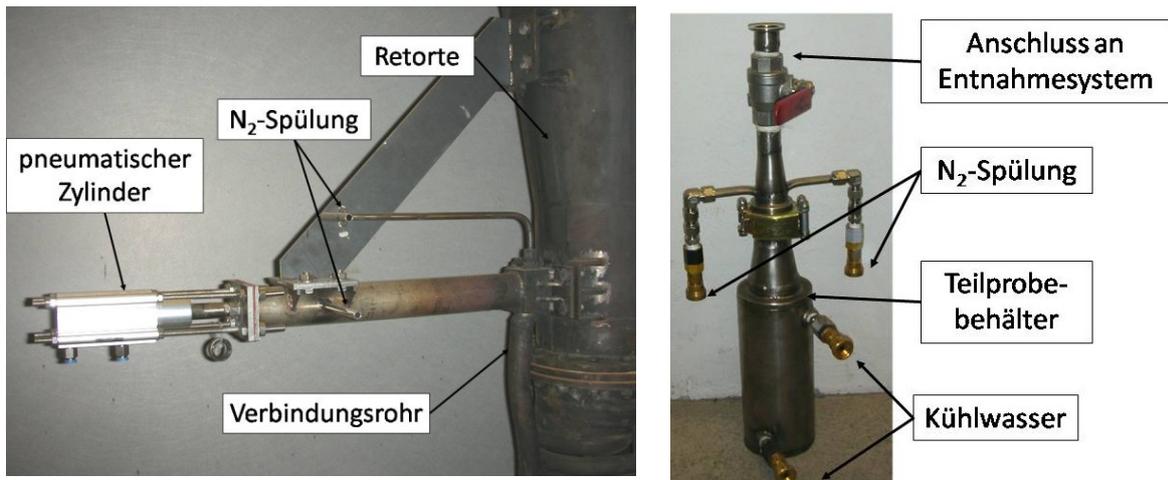


Abbildung 4-4: Probenahmesystem am 160 mm Wirbelschichtreaktor

Dieser Behälter ist verschließbar und kann während des Versuches an- bzw. abgeschlossen werden. Das gesamte System wird durch zwei Stickstoffversorgungsleitungen gespült. Eine Leitung mündet im Entnahmeraum, die zweite hält die inerte Atmosphäre im Teilprobebehälter aufrecht. Beide Stickstoffströme werden durch ein Gaspaneel gesteuert. Die Teilprobebehälter werden mit Hilfe von Wasser gekühlt. Dazu wird das Wasser durch einen Durchlauferhitzer geleitet, um die gewünschte Kühltemperatur (30-60 °C) zu erreichen. Im Teilprobebehälter läuft das Wasser durch einen vom eigentlichen Proberaum getrennten, außenliegenden Kühlwasserraum. Danach verlässt das Abwasser den Behälter über die Abwasserleitung.

Die Teilprobenahme soll eine Erweiterung zu der bereits bestehenden standardisierten Methodik (Anhang A) der Feinerzreduktionsuntersuchung darstellen. Am Beginn der Probenahme steht der korrekte Anschluss der Leitungen und des Behälters. Dieser soll bereits vor Versuchsbeginn erfolgen, damit es zu keiner Gefährdung durch Gase oder heiße Bauteile kommt. Die Abfolge ist dem Flussdiagramm von Abbildung 4-5 zu entnehmen.

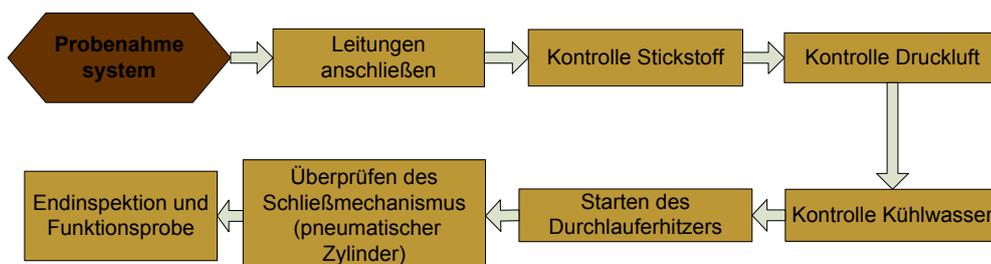


Abbildung 4-5: Vorbereitung Probenahmesystem

Die Zu- und Ableitung von Wasser und Stickstoff ist anzuschließen. Die Leitung mit Druckluft wird am pneumatischen Zylinder befestigt. Die Probenahmebehälter werden erst kurz vor der Entnahme an das Probenahmerohr angeschlossen. Sind die Leitungen angeschlossen, können die Hähne für die Pressluft-, Stickstoff- und Wasserzufuhr geöffnet werden. Die Durchflüsse sind zu kontrollieren. Der Stickstofffluss soll bei ca. 10 l/min liegen, um eine inerte Gasatmosphäre im Behälter garantieren zu können. Der Wasserfluss erfolgt durch einen Durchlauferhitzer. Die Temperatur des Kühlwassers wird auf 60°C eingestellt, der Durchfluss beträgt 25 l/min. Zuletzt soll in einem Kontrollgang der richtige Anschluss von allen Leitungen kontrolliert werden. Erst dann kann die Anlage gestartet werden.

Vor dem Füllen der Retorte soll die Waage tariert werden, da durch die spätere Montage des Probenahmebehälters sein Eigengewicht als zusätzliche Fehlerquelle in die gemessene Gesamtmasse einwirkt. Sind Waage, Durchflüsse für das Probenahmesystem und die Dichtheit der Retorte überprüft, kann der Versuch gestartet werden.

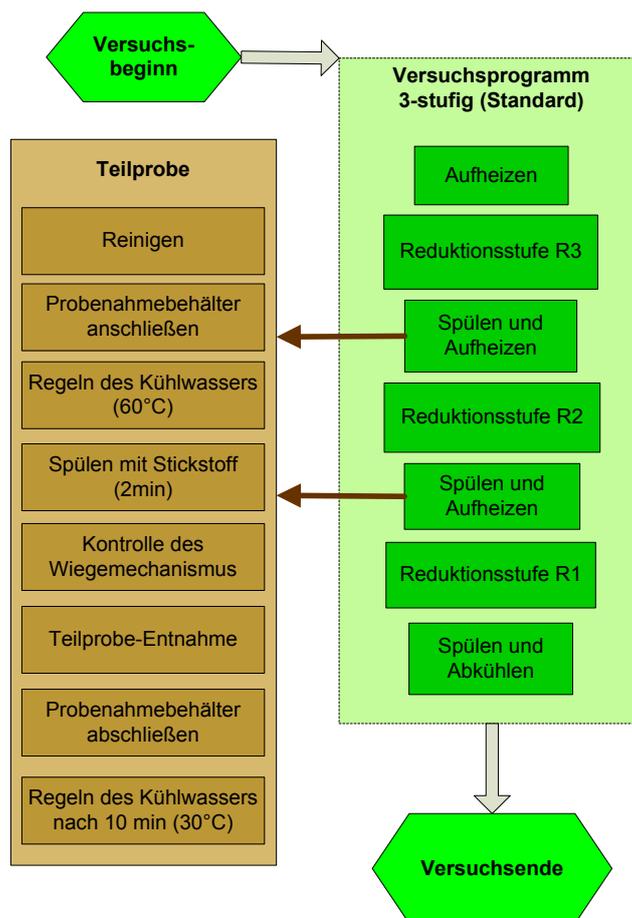


Abbildung 4-6: Probenahme während Versuch

Während den Reduktionsphasen werden bis auf weiteres keine Aktivitäten am Probenahmesystem durchgeführt, um erstens die Gewichtsaufzeichnung der Wägezelle nicht zu beeinflussen und um zweitens den Austritt von gefährlichen Gasen (CO und H<sub>2</sub>) aus der Retorte zu verhindern. Die Probenahme selbst wird vorerst nur in den Stickstoffphasen durchgeführt (siehe Abbildung 4-6). Hierzu werden das Probenahmerohr und der Behälter mit Druckluft gereinigt. Die gereinigten Teile werden mit Hilfe einer Gummidichtung und mit Schellen verbunden. Die beiden Kugelhähne werden geöffnet. Wichtig ist die Dichtheit des Systems und die Einhaltung einer Spülzeit von 2 min, damit der Proberaum keinen für die Teilprobe schädlichen Sauerstoff mehr enthält. Nun kann die Probe, indem man kurz (ca. 0,5 s) den pneumatischen Zylinder betätigt, entnommen werden. Damit gelangen ca. 50-100 g Bettmaterial aus der Retorte in den SS-Behälter. Das entnommene Material fließt darauf in den Probenahmebehälter. Akustisch sollte ein Rieseln wahrgenommen werden. Die beiden Kugelhähne werden wieder geschlossen, die Schellen gelöst und der Probenahmebehälter abgenommen. Die Leitungen für Stickstoff und Kühlwasser müssen angeschlossen bleiben, idealerweise bis zum Versuchsende. Das Kühlwasser selbst läuft mit ca. 60 °C durch den Probenahmebehälter, nach ca. 10 min wird die Temperatur am Durchlauferhitzer auf 30 °C reduziert. Prinzipiell ist der korrekte Stickstoff- und Kühlwasserfluss durch Sichtkontrolle an den Flow-Metern bzw. am Abfluss (Wasser sollte immer ausfließen) zu kontrollieren. Die Probenahme wird sowohl in der Stickstoffphase R3/R2 als auch in der Stickstoffphase R2/R1 durchgeführt. Nach dem abgeschlossenen Versuch erfolgt die Nachbereitung der entnommenen Teilproben (Abbildung 4-7).

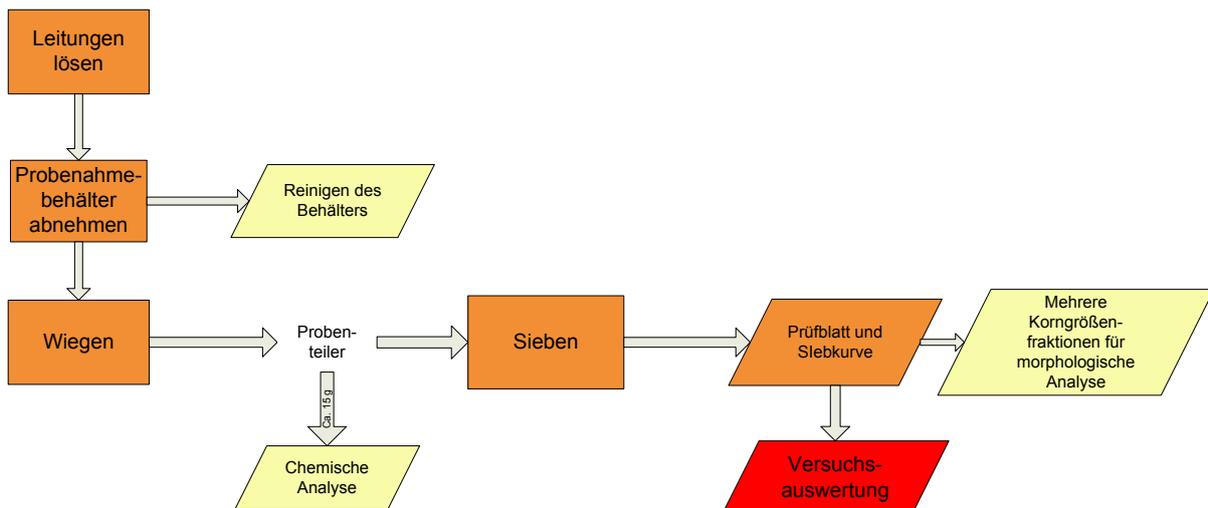


Abbildung 4-7: Ausbau und Teilprobennachbereitung

Die verschlossenen Probenahmebehälter werden nach Versuchsende von den Leitungen für Stickstoff und Kühlwasser gelöst. Beide Behälter werden gewogen, die Bruttogewichte werden notiert. Die Entnahme des Probematerials sollte schnell erfolgen, um eine Reoxidation zu verhindern. Das Material wird sofort in einem Probeteiler in zwei kleine Teilmassen á 20 g geteilt, der Rest wird gesiebt. Die Teilmassen werden luftdicht verpackt und der chemischen Analyse zugeführt. Die entleerten Probebehälter werden rückgewogen, um die Netto- und Taramassen zu ermitteln. Die Reinigung erfolgt mit Druckluft und anschließend mit Aceton. Das gesiebte Material wird gewogen, die Massen der jeweiligen Korngrößenfraktion werden in das Prüfblatt eingetragen. Mit Hilfe des Prüfblattes wird bei der Versuchsauswertung die Siebkurve ermittelt. Für die morphologische Untersuchung werden gewisse Korngrößenfraktionen ausgewählt und luftdicht verpackt. Es sollen dazu eine grobe Fraktion (1 - 2,8 mm), eine mittlere Fraktion (0,125 - 0,25 mm oder 0,25 - 0,5 mm) und die Feinstfraktion (< 0,063 mm) benutzt werden. Sollte von einer benötigten Fraktion zu wenig Material (< 2 g) vorliegen, soll auf eine benachbarte Korngrößenfraktion ausgewichen werden.

### 4.3 Eingesetzte Eisenerze – Morphologische Untersuchung

Die in der Wirbelschichtretorte eingesetzten Feinerze kommen auf unterschiedlichen Kontinenten vor. Abbildung 4-8 zeigt die weltweite Verteilung der Eisenerze.

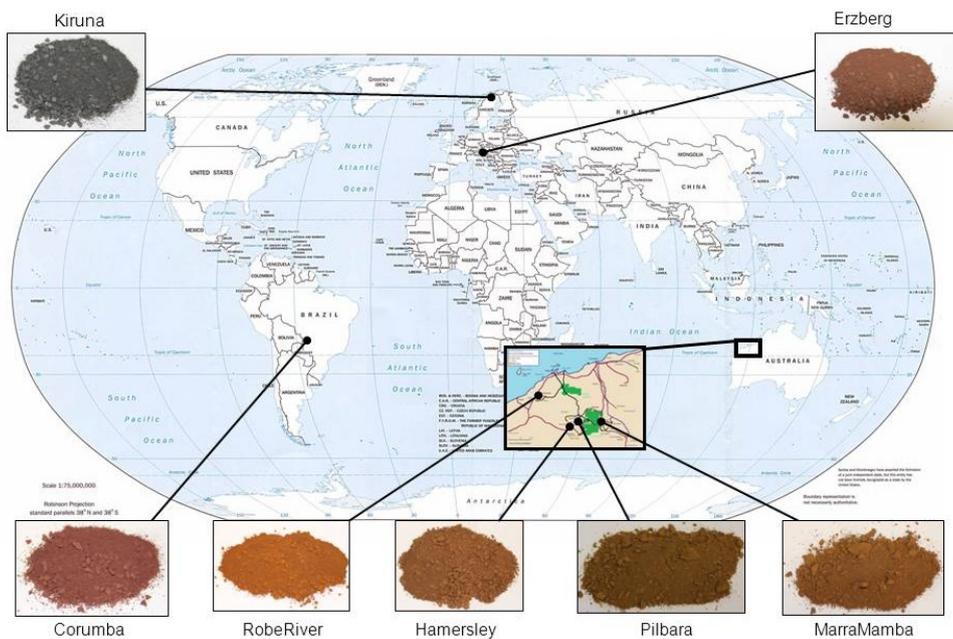


Abbildung 4-8: Herkunft der Feinerze am Lehrstuhl für Metallurgie

Die meisten dieser Eisenerze stammen aus klassischen Eisenerzexportländern wie Australien (1.) und Brasilien (2.). Das am Weltmarkt gehandelte Eisenerz stammt zu über 70 % aus diesen beiden Staaten (2004) [61]. Beim absoluten Eisenerzabbau hingegen ist China weltweit mit 1,07 Mrd. t. / Jahr (2010) [62] führend, jedoch handelt es sich beim abgebauten Material meist um eisenarme Erze. Aufgrund der führenden Rolle als Rohstahlerzeuger (628 Mio. t. im Jahr 2010 [3]) ist China nicht Eisenerzexporteur, sondern Importeur. Weltweit wurden 2010 für die globale Stahlerzeugung 1,987 Mrd. t. Eisenerz in 13 verschiedenen Staaten abgebaut [3,63].

Aufgrund der unterschiedlichen Lagerstätten und deren unterschiedlichen Entstehungsgeschichten besitzt jede Eisenerzsorte ihre spezifische morphologische Gestalt und damit ihr eigenes Reduktionsverhalten. Folgend werden die im Standardversuch eingesetzten Eisenerze diskutiert.

#### **4.3.1 Hamersley**

Hamersley-Eisenerz ist ein rot-bräunliches hämatitreiches Erz (siehe Abbildung 4-9), welches in Australien abgebaut wird.



Abbildung 4-9: Hamersley-Eisenerz

Beim eingesetzten Erz handelt es sich um eine Mischung aus unterschiedlichen morphologischen Eisenoxid-Typen. Es kommen sowohl Hämatittypen, als auch Typen des Limonits und des Magnetits vor. Jede einzelne, in Tabelle 4-IV vorkommende Eisenoxidphase ist in ihren Eigenschaften anders. In Grau sind die wesentlichen Hauptbestandteile des Hamersley-Erzes gekennzeichnet. Aufgrund der inhomogenen Struktur eines Eisenerzes kann nicht auf ein gleichmäßiges, homogenes

Reduktionsverhalten geschlossen werden, sondern jeder einzelne Kristall reagiert individuell mit dem Reduktionsgas.

Tabelle 4-IV: im Hamersley-Erz vorkommende Eisenoxide

Ideomorpher/hypideomorpher Hämatit	Xenomorpher Hämatit
Lamellarer Martit	Xeno-/hypideo-/ideomorpher Martit
Magnetit	
Schalenförmiger, agglomerierter Limonit	Interstitieller Limonit

Der Hauptbestandteil des Hamersley-Erzes ist ein fein- bis grobkristalliner Hämatit mit Kristallgröße bis zu 150 µm. Der Hämatit erscheint in xenomorpher bis ideomorpher Gestalt. Xenomorph bedeutet, dass das Mineral nicht über kristallographisch abgegrenzte Kristallflächen verfügt. Als ideomorph hingegen werden Mineralien bezeichnet, deren Geometrie der kristallographischen Orientierung entspricht, wodurch sich eine charakteristische Geometrie ausbildet. Im Roherz befinden sich weiters große Mengen an Martit. Dieser erscheint unter dem Lichtmikroskop hellgrau bis weiß und ist grobkristallin bis teilweise gegittert. Der Limonit kommt interstitiell zwischen den Hämatit- und Martitphasen vor. Vereinzelt findet man auch schalenförmigen, agglomerierten Limonit. Magnetit ist in Spuren vorhanden.

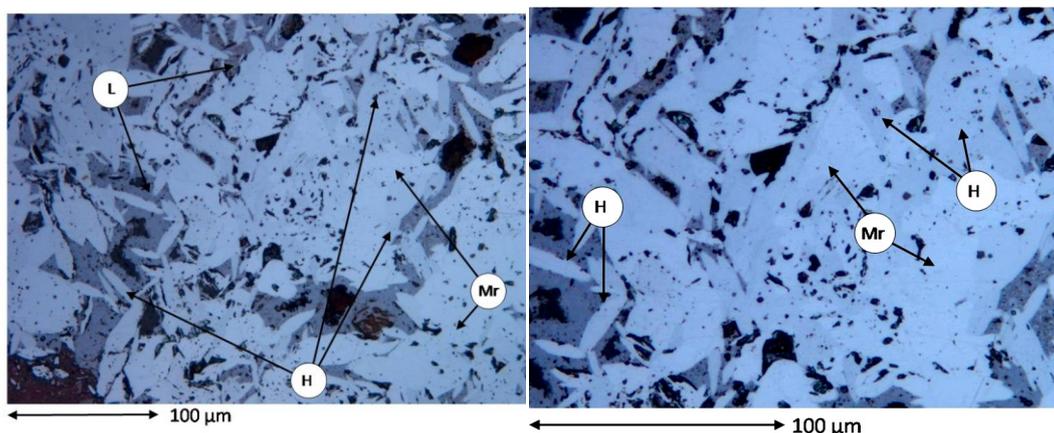


Abbildung 4-10: Hamersley-Erz unter dem Lichtmikroskop

In Abbildung 4-10 sind die einzelnen Eisenerzphasen unter dem Lichtmikroskop zu erkennen. Der Hämatit (H) erscheint zum Teil als xenomorpher und sehr dichter Kristall in weißer Farbe. Diese spezielle Hämatitform wird als micro platy hematite (MPH) bezeichnet und ist in Abbildung 4-10 unten links, umgeben von interstitiellem Limonit (L), erkennbar.

Abgesehen von den dichten Hämatitkristallen ist das Erz grobporig. Zusammenfassend ist das Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> der wichtigste Eisenträger im Hamersley-Erz, sowohl rein als Hämatit, als auch hydriert als Limonit. Die chemische Analyse (Tabelle 4-V) unterstreicht das Ergebnis der morphologischen Analyse, die Hauptkomponente ist das Fe<sup>3+</sup>. Der Glühverlust beträgt 3,3 %, dies korreliert mit Abbildung 4-10, in welcher etwa 10-20 % Limonit beobachtet werden.

Tabelle 4-V: Chemische Analyse- Hamersley

Hamersley			
<b>Fe<sub>ges</sub></b> 63.6 %	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> 2.07 %	<b>SiO<sub>2</sub></b> 3.48 %	<b>P</b> 0.070 %
<b>Fe<sup>2+</sup></b> 0.45 %	<b>CaO</b> 0.01 %	<b>TiO<sub>2</sub></b> 0.12 %	<b>S</b> 0.005 %
<b>FeO</b> 0.58 %	<b>MgO</b> 0.01 %	<b>Mn</b> 0.17 %	<b>LOI</b> -3.3 %

Die Gangart besteht vor allem aus SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, beides saure Komponenten.

#### 4.3.2 Kiruna (LKAB)

Dieses Magnetiterz wird in Kiruna (Schweden) abgebaut. In Abbildung 4-11 ist die charakteristische dunkelgraue bis schwarze Färbung erkennbar.



Abbildung 4-11: Magnetiterz aus Kiruna

Das Gefüge ist durch einen dichten Magnetit gekennzeichnet, der weitgehend frei von offenen Poren ist. Die Magnetitkörner können Kristallgrößen bis zu 1 mm erreichen, größtenteils liegen die Kristalle xenomorph vor. In Spuren sind Apathit, Ilmenit und feinstverteilte Sulfide (Pyrit, Markasit) im Gefüge zu finden. Apathit ist ein Kalziumphosphat - Ca<sub>5</sub>[(F,Cl)/(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] - und ist generell oft im Magnetit vorhanden. Ilmenit ist ein bekanntes Ti-Fe-Mineral [64].

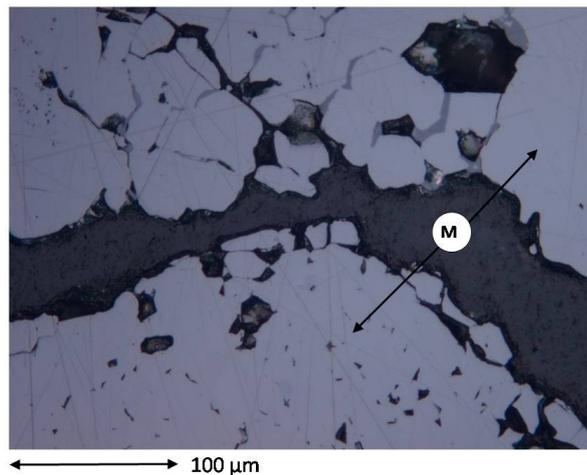


Abbildung 4-12: Kiruna-Erz unter dem Lichtmikroskop

In Abbildung 4-12 ist die grobkristalline, dichte Struktur der Magnetitmatrix (hellgrau) eindeutig erkennbar. Offene Poren sind kaum vorhanden. Die chemische Analyse in Tabelle 4-VI bestätigt den Magnetit als Hauptphase. Der Anteil an  $\text{Fe}^{2+}$  beträgt 20,5 %, aufgrund der Spinellstruktur des Magnetits ergibt dies einen Anteil an im Magnetit gebundenem  $\text{Fe}^{3+}$  von ca. 61,5 Massen- %, was in etwa dem Gesamteisengehalt von 65 % entspricht.

Tabelle 4-VI: Chemische Analyse- Kiruna

Kiruna			
<b>Fe<sub>ges</sub></b> 65.2 %	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> 0.41 %	<b>SiO<sub>2</sub></b> 3.3 %	<b>P</b> 0.448 %
<b>Fe<sup>2+</sup></b> 20.53 %	<b>CaO</b> 2.24 %	<b>TiO<sub>2</sub></b> 0.43 %	<b>S</b> 0.035 %
<b>FeO</b> 26.41 %	<b>MgO</b> 0.81 %	<b>Mn</b> 0.07 %	<b>LOI</b> + 2.26 %

Die Gangart besteht vor allem aus CaO und SiO<sub>2</sub>. TiO<sub>2</sub> und MgO sind in erwähnenswerten Mengen vorhanden, wobei beide zum Großteil im Fe-Spinell eingebaut sind. Das TiO<sub>2</sub> kommt auch als Ilmenit im Erz vor. Aus der chemischen Analyse von 0,43 % TiO<sub>2</sub> lässt sich ungefähr ein Prozentsatz von 0,9 % Ilmenit im Gefüge errechnen. Ein weiteres Spurenelement im Kiruna-Erz ist der Pyrit (FeS<sub>2</sub>). Der gegenüber anderen untersuchten Erzen höhere S-Gehalt (350 ppm) korreliert mit den beobachteten runden Pyrit-Phasen. Das Kiruna-Erz zeigte als einziges der untersuchten Erze eine Massenzunahme (+ 2,26 %) nach dem Trocknen. Dieser Glühgewinn ergibt sich, wenn die Massenzunahme aufgrund von Aufoxidation der Magnetit-Phasen den Glühverlust übersteigt.

### 4.3.3 RobeRiver

RobeRiver ist ein limonitisch-hämatitisches Erz, das in Australien abgebaut wird und dessen Farbe ein helles Rotbraun ist (Abbildung 4-13).



Abbildung 4-13: RobeRiver-Eisenerz

Das Roherz ist durch eine sehr feinporige und feinkristalline Struktur gekennzeichnet. Vorherrschendes Mineral ist der Limonit (ca. 80 %). Dieser besitzt eine nieren- bis schalenförmige Struktur. Der Limonit ist teilweise als Ooid (Mineralienkern mit angewachsenen Schalen) geformt. Durch das Entwässern von Limonit sind ca. 20 % Hämatit entstanden.

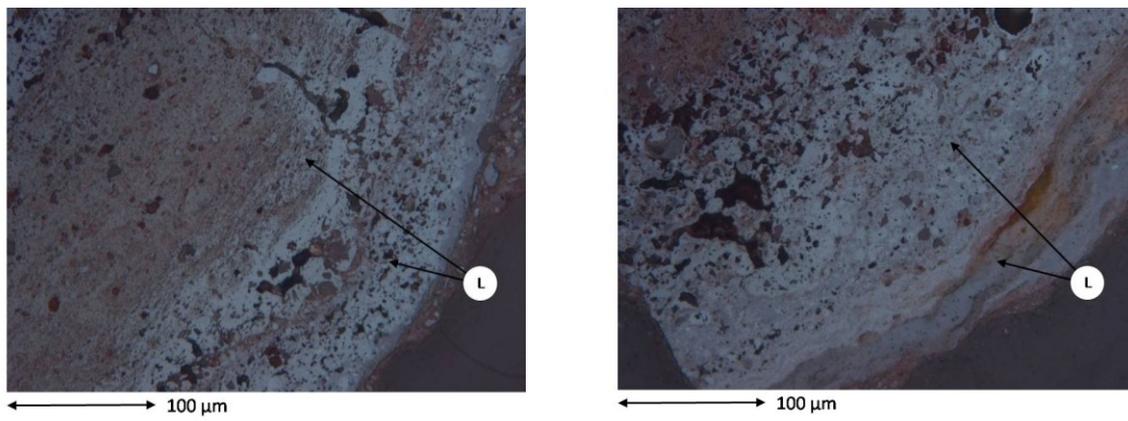


Abbildung 4-14: RobeRiver-Erz unter dem Lichtmikroskop

In Abbildung 4-14 ist die feinporige Struktur (schwarze Flächen) des Erzes erkennbar. Der Limonit selbst hat sich in Abbildung 4-14 schalenförmig an einem Mineralkern angelagert. Der Anteil an Gangart ist erhöht. Die chemische Analyse aus Tabelle 4-VII zeigt die hohen Gehalte an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2,79 %) und  $\text{SiO}_2$  (5,84 %).

Tabelle 4-VII: Chemische Analyse- RobeRiver

RobeRiver							
<b>Fe<sub>ges</sub></b>	56.2 %	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2.79 %	<b>SiO<sub>2</sub></b>	5.84 %	<b>P</b>	0.039 %
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	0.29 %	<b>CaO</b>	0.01 %	<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.18 %	<b>S</b>	0.001 %
<b>FeO</b>	0.37 %	<b>MgO</b>	0.01 %	<b>Mn</b>	0.08 %	<b>LOI</b>	- 10.55 %

Gegenüber hämatitischem Erz zeigt das limonitische einen höheren Glühverlust (10,55 %). Dies lässt auf ca. 45 % Limonit im Gefüge schließen, was wiederum ca. 80 % des Eisenträgers entspricht.

#### 4.3.4 Erzberg

Dieses dunkelbraune Erz (Abbildung 4-15) wird am Erzberg in Österreich abgebaut.



Abbildung 4-15: Erzberg-Erz

Dabei handelt es sich hauptsächlich um einen zu Limonit verwitterten Sideritpseudomorph. Prinzipiell gilt, dass Limonit ein bevorzugtes Verwitterungsprodukt aller Eisenerze ist und daher in der Natur sehr häufig vorkommt [64]. Zu 70 % ist der Eisenträger im Erzberg-Erz ein Limonit, zu 20 % ein feinkristalliner Hämatit, entstanden aus der Entwässerung des Limonits. Nur mehr vereinzelt sind die ursprünglichen Eisenkarbonate aufzufinden. Prinzipiell ist das Gefüge sehr porös, sehr feinkristallin und besitzt eine hohe spezifische Oberfläche. Die Poren sind größtenteils offen, was auf eine gute Reduzierbarkeit schließen lässt. Die frühere Struktur des Siderits ist noch eindeutig erkennbar. Es sind gitterförmige, offene Gefügeformen vorhanden, welche sich aus der ursprünglichen Karbonatgitterstruktur entwickelt haben.

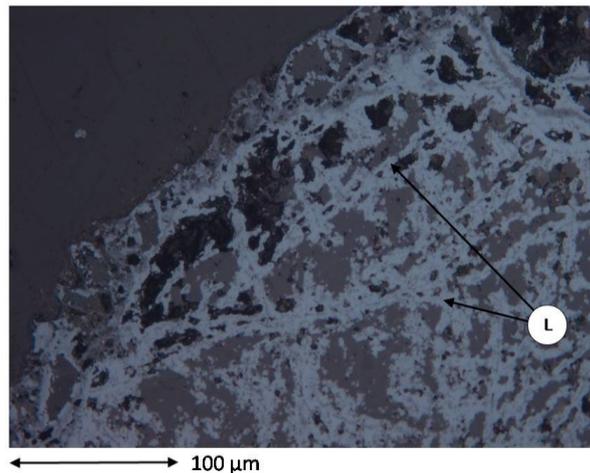


Abbildung 4-16: Erzberger Eisenerz unter dem Lichtmikroskop

In Abbildung 4-16 ist die ehemalige Karbonatstruktur deutlich erkennbar. Es handelt sich um einen Limonit (hellgrau). Zwischen der Textur befindet sich dunkle Gangart (Quarz). Nach der chemischen Analyse in Tabelle 4-VIII ist vor allem der hohe Mn-Gehalt von anderen Eisenerzen abweichend, dies ist ein Charakteristikum des Erzberg-Erzes. Ebenso ist auch der MgO-Gehalt höher.

Tabelle 4-VIII: Chemische Analyse- Erzberg

Erzberg							
<b>Fe<sub>ges</sub></b>	49.4 %	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.52 %	<b>SiO<sub>2</sub></b>	2.88 %	<b>P</b>	0.043 %
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	0.22 %	<b>CaO</b>	4.74 %	<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.029 %	<b>S</b>	0.007 %
<b>FeO</b>	0.28 %	<b>MgO</b>	2.39 %	<b>Mn</b>	2.8 %	<b>LOI</b>	-14.39 %

Der Glühverlust liegt mit 14,4 % höher als bei anderen Erzen. Gründe dafür sind die Entwässerung des Limonits, aber auch die Entsäuerung der teilweise noch vorhandenen Sideritrelikte.

### 4.3.5 MarraMamba (MAC)

Das als MarraMamba bekannte Eisenerz wird in Australien abgebaut und zeigt eine helle orange-braune Färbung (Abbildung 4-17).



Abbildung 4-17: MarraMamba-Erz

Beim Roherz handelt es sich um eine Mischung aus Limonit und Martit. Der Limonit ist porös, nieren- oder schalenförmig. Der Martit ist gegittert und feinporig, was auf eine gute Reduzierbarkeit schließen lässt. Generell ist die Struktur porös und besitzt eine hohe spezifische Oberfläche.

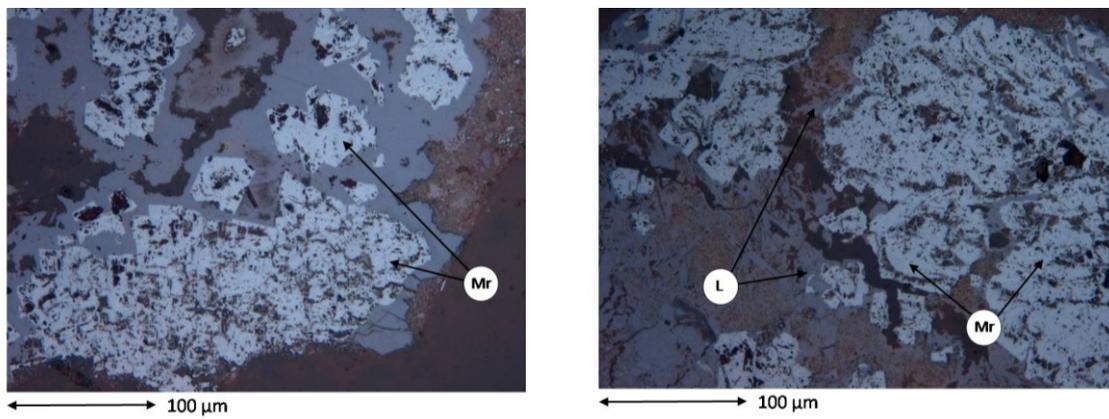


Abbildung 4-18: MarraMamba unter dem Lichtmikroskop

In Abbildung 4-18 ist die Feinporigkeit des limonitischen Erzes gut erkennbar, Limonit ist dunkelgrau erkennbar. Der Martit erscheint gegittert in hellgrauer Farbe. Die Korngrößen sind sehr klein. Der Ganganteil im Erz ist äußerst gering, der Anteil an Eisen im Erz mit > 60 % erhöht. Vergleicht man den Glühverlust des MarraMamba-Erzes aus Tabelle 4-IX mit anderen limonitischen Erzen (RobeRiver), so ist der Glühverlust mit 5 % sehr gering, obwohl der Limonitanteil am Gefüge mit ca. 60-70 % sehr hoch ist.

Tabelle 4-IX: Chemische Analyse- MarraMamba

MarraMamba							
<b>Fe<sub>ges</sub></b>	61.3 %	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2.29 %	<b>SiO<sub>2</sub></b>	3.89 %	<b>P</b>	0.082 %
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	0.32 %	<b>CaO</b>	0.01 %	<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.089 %	<b>S</b>	0.004 %
<b>FeO</b>	0.41 %	<b>MgO</b>	0.01 %	<b>Mn</b>	0.15 %	<b>LOI</b>	-5.82 %

#### 4.3.6 Pilbara (PB)

Pilbara ist ein australisches Erz auf Basis von Limonit. Die hellbraune Farbe ist in Abbildung 4-19 erkennbar.



Abbildung 4-19: Pilbara

Das Roherz, in Abbildung 4-20 ersichtlich, besteht zum Großteil aus Limonit, dieser ist porös und hat schalenförmige Strukturen.

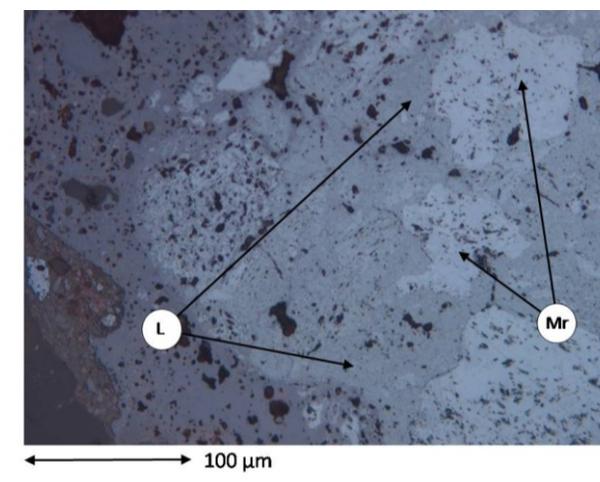


Abbildung 4-20: Pilbara unter dem Mikroskop

Die zweite Hauptphase ist Martit, der gegittert und feinkristallin vorliegt. Teilweise gibt es Limonit-Martit-Verwachsungen. Hämatit liegt nur feinkristallin und submikroskopisch vor. Eine Charakteristik ist das vermehrte Auftreten von Anbackungen. Trotz der ersichtlichen Anbackungen zeigt die chemische Analyse (Tabelle 4-X) einen geringen Gehalt an Gangart und einen für limonitisches Erz geringen Glühverlust (6 %). Der Eisengehalt im Erz ist mit 62 % hoch.

Tabelle 4-X: Chemische Analyse- Pilbara

Pilbara							
<b>Fe<sub>ges</sub></b>	61.9 %	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2.14 %	<b>SiO<sub>2</sub></b>	2.99 %	<b>P</b>	0.059 %
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	0.42 %	<b>CaO</b>	0.01 %	<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.12 %	<b>S</b>	0.003 %
<b>FeO</b>	0.54 %	<b>MgO</b>	0.01 %	<b>Mn</b>	0.07 %	<b>LOI</b>	-6.45 %

## 4.4 Erzmorphologie während der Reduktion

Der beschriebene Standardreduktionsversuch wurde mit sechs der genannten Eisenerze durchgeführt. Jedes Erz wurde denselben Versuchsbedingungen ausgesetzt, die Probenahme erfolgte stets unter denselben standardisierten Bedingungen (siehe Kapitel 3.1). Somit lassen sich Aussagen über das Reduktionsverhalten des Erzes während jeder einzelnen Reduktionsphase treffen und die Ergebnisse können direkt gegenübergestellt werden.

### 4.4.1 Hamersley

Das hämatitische Hamersley-Erz bildet den Ausgangspunkt der 3-stufigen Reduktion. In Abbildung 4-21 sind die einzelnen Stufen bei der Hamersley-Reduktion dargestellt, wobei das Roherz (links oben) in den Reduktionsstufen R3 (rechts oben), R2 (links unten) und R1 (rechts unten) zu teilmetallisiertem Eisenschwamm reagiert.

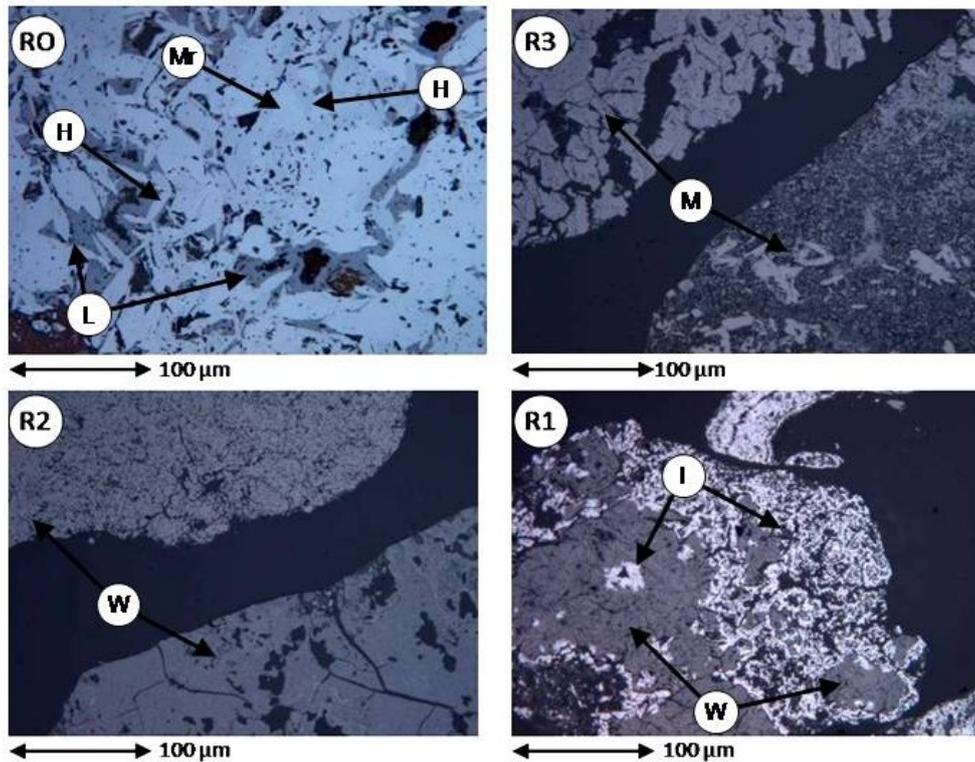


Abbildung 4-21: Reduktion von Hamersley-Erz

Zur Überprüfung der einzelnen Reduktionsschritte kann Abbildung 4-21 mit den chemischen Analysen der einzelnen Reduktionsstufen aus Tabelle 4-XI verglichen werden.

Tabelle 4-XI: Chemische Analyse – Reduktion von Hamersley

Hamersley							
	RO		R3		R2		R1
<b>Fe<sub>ges</sub></b>	63.60 %	<b>Fe<sub>ges</sub></b>	67.30 %	<b>Fe<sub>ges</sub></b>	70.50 %	<b>Fe<sub>ges</sub></b>	76.10 %
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	0.45 %	<b>Fe<sup>2+</sup></b>	22.21 %	<b>Fe<sup>2+</sup></b>	56.45 %	<b>Fe<sup>2+</sup></b>	42.51 %
<b>FeO</b>	0.58 %	<b>FeO</b>	28.55 %	<b>FeO</b>	72.58 %	<b>FeO</b>	54.66 %
		<b>Fe<sub>met</sub></b>	0.16 %	<b>Fe<sub>met</sub></b>	0.29 %	<b>Fe<sub>met</sub></b>	24.50 %
		<b>C</b>	0.10 %	<b>C</b>	0.12 %	<b>C</b>	0.13 %

Als dritter wesentlicher Parameter für den Reduktionsversuch wird die Abbaukurve, welche mittels Wägezelle an der Retorte gemessen wird, herangezogen. Eine modifizierte Form der Gewichtsabbaukurve ist die Reduktionsgradkurve (vgl. Abbildung 4-22).

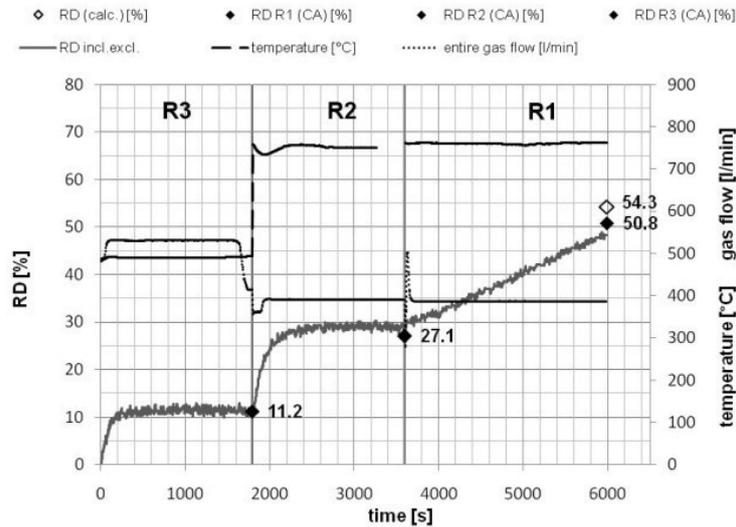
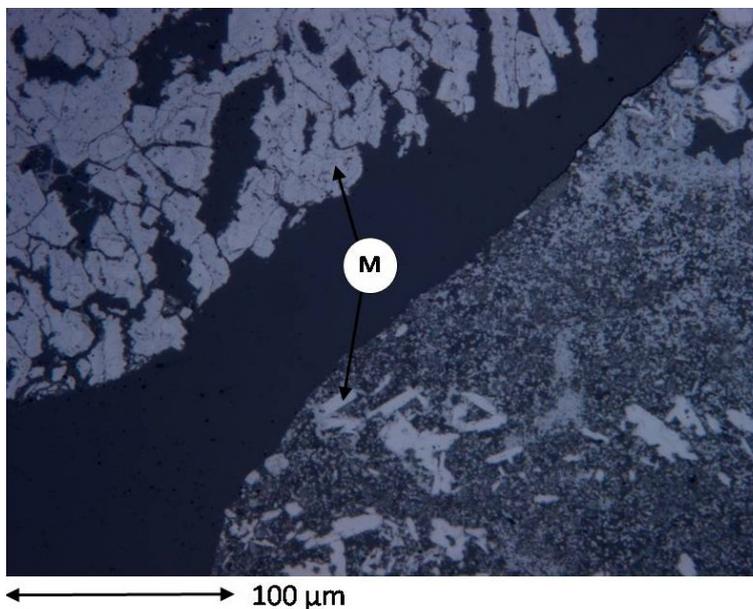


Abbildung 4-22: Reduktionsgradkurve- Hamersley [65]

In dieser Kurve ist nicht nur die Steigerung des Reduktionsgrades durch den Abbau von Sauerstoff erkennbar, sondern auch die aus der chemischen Analyse (Tabelle 4-V) ermittelten Reduktionsgrade nach jeder Stufe. Nach der Reduktionsstufe R3 sollte laut Theorie im standardisierten Versuch nach Abbildung 4-2 Magnetit als chemisch stabile Phase vorliegen. Die Reduktionsgradkurve zeigt durch ihren waagrechten Verlauf, dass bereits das chemische Gleichgewicht erreicht ist. Die chemische Analyse stimmt dem zu, da der Reduktionsgrad von 11,2 % dem errechneten Wert (Tabelle 2-I) entspricht. Auch die morphologische Auswertung zeigt nur Magnetit nach R3. Einen zum R3 ähnlichen Verlauf der Reduktionsgradkurve zeigt die Reduktionsstufe R2. Hier liegt der aus der chemischen Analyse ermittelte Reduktionsgrad von 27 % etwas unter dem theoretischen Reduktionsgrad von 33 % für Wüstit (Tabelle 2-I), obwohl der waagrechte Verlauf des Gewichtsabbaus auf ein chemisches Gleichgewicht für Wüstit schließen lässt. Ein Grund für den geringeren Reduktionsgrad ist die nichtstöchiometrische Zusammensetzung des Wüstits [21]. Die morphologische Analyse zeigt den Wüstit ebenfalls als dominante Eisenoxidphase nach dem R2. Im Gegensatz zu den ersten beiden Reduktionsphasen wird im R1 kein chemisches Gleichgewicht erreicht (kein waagrechter Verlauf der Gewichtsabbaukurve). Daher ergibt sich bei der chemischen Analyse keine hundertprozentige Metallisierung. Die morphologische Analyse stimmt damit überein, da sowohl metallisches Eisen, als auch Wüstit im Gefüge vorkommen. Im Folgenden sind die einzelnen Reduktionsstufen im Detail dargestellt.

Stufe R3:

Das Hamersley-Erz zeigt nach der R3-Phase kaum Relikte der ursprünglichen Hämatitphasen. Nur vereinzelt sind noch winzige Hämatitkerne in dichteren Partikeln erkennbar. Dennoch kann das gesamte Gefüge als Magnetit identifiziert werden. Die Ausgangstrukturen sind erkennbar, wobei die Kornstruktur anzeigt, ob sich der Magnetit aus Martit oder aus Hämatit entwickelt hat. Generell gilt, dass Martit schneller reduziert wird als Hämatit. Abbildung 4-23 zeigt den Unterschied in der Magnetitstruktur ausgehend von der ursprünglichen Erzphase. Das obere Partikel besteht aus dichtem Magnetit, welcher sich aus dichtem Hämatit entwickelt hat. Dagegen stammt der feinporige Magnetit des unteren Partikels aus der Reduktion von Martit. Die vollständige Umsetzung zu Magnetit ist besonders durch die Reduktion des MPH erkennbar, in Abbildung 4-23 sind dies die dichten weißen Ellipsen im unteren Partikel. Sind die dichtesten Partikel im Gefüge vollständig umgesetzt, so kann auch das restliche Gefüge als sich im chemischen Gleichgewicht befindend bezeichnet werden. Daher zeigen die unterschiedlichen Korngrößenfraktionen hinsichtlich der Partikelgröße keine groben Abweichungen in der Phasenbildung. In Abbildung 4-21 sind die Reduktionsfortschritte der Korngrößenfraktion 0,25 - 0,5 mm dargestellt. Der untersuchte Bereich 1 - 2,8 mm zeigt ein vollständiges Magnetitgefüge, ebenso wie die Fraktion unter 63 µm.



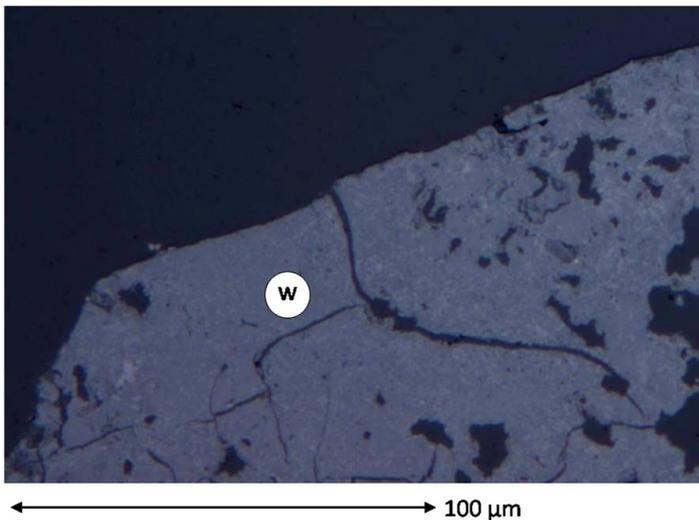
R3	
<b>Fe<sub>ges</sub></b>	67.30 %
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	22.21 %
<b>FeO</b>	28.55 %
<b>Fe<sub>met</sub></b>	0.16 %
<b>C</b>	0.10 %

Abbildung 4-23: Hamersley-Erz nach R3

Die chemische Analyse zeigt einen Anteil von 67,3 % Fe<sub>ges</sub>. Theoretisch ist der Magnetit zusammengesetzt aus 22,2 % Fe<sup>2+</sup> und 44,4 % Fe<sup>3+</sup> (entspricht 66,6 % Fe<sub>ges</sub>). Somit stellt der Magnetit zu beinahe 100 % den Eisenträger.

Stufe R2:

Im R2 wird der Magnetit zu Wüstit weiterreduziert. Wieder beträgt der Umsatz zu Wüstit beinahe 100 %. Magnetit- und Hämatitrelikte sind nicht mehr zu finden. Die einzelnen Wüstitmorphologien lassen noch immer auf die Ausgangsstruktur schließen. Der ursprünglich grobkristalline Hämatit ist zu einem dichten, im Lichtmikroskop hellgrau erscheinenden, Wüstit umgewandelt. Vor allem der aus microplaty hematite (MPH) entstandene Wüstit erscheint als hellste Wüstitform. Im Gegensatz dazu wird der feinporige Limonit zu einem feinporigen Wüstit umgewandelt, wodurch dieser dunkelgrau erscheint. Die Zwischenstufe Martit zeigt als Wüstit eine Struktur mit einer mittelgroßen Porosität. In Abbildung 4-24 sind klare Schrumpfrisse im Wüstit nach der R2-Phase erkennbar.



R2	
<b>Fe<sub>ges</sub></b>	70.50 %
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	56.45%
<b>FeO</b>	72.58 %
<b>Fe<sub>met</sub></b>	0.29 %
<b>C</b>	0.12 %

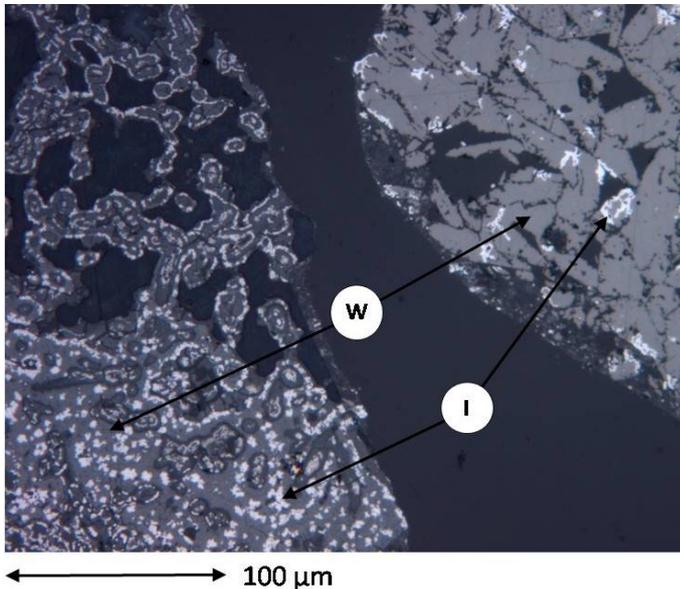
Abbildung 4-24: Risse im Erz nach R2

Die chemische Analyse korreliert mit der morphologischen Auswertung, es liegen danach etwa 80 % der Eisenträger als Wüstit und 20 % als Hämatit und Magnetit (als Relikte im Kern von größeren, dichten Partikeln) vor.

Stufe R1:

In der letzten Reduktionsstufe entstehen einzelne Eisenblüten, die je nach Gefügeporosität des Wüstits mit unterschiedlicher Homogenität und Größe auftauchen. Körner mit höherer Porosität, z.B. frühere Limonitkörner, zeigen eine größere Anzahl an Eisenblüten und damit ein fortgeschrittenes Metallisierungsstadium. Ehemalige Hämatitkörner zeigen wenige, aber dafür größere Eisenblüten. Zum Vergleich sind in Abbildung 4-25 zwei ursprünglich unterschiedliche Eisenerzphasen gegenübergestellt. Das rechte Korn scheint ein etwas dichter Hämatit gewesen zu sein, wogegen das linke Korn auf einen poröseren Martit oder

Limonit schließen lässt. Dennoch scheinen die Eisenkeime des dichteren, rechten Kornes etwas größer zu sein.



R1	
<b>Fe<sub>ges</sub></b>	76.10 %
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	42.51 %
<b>FeO</b>	54.66 %
<b>Fe<sub>met</sub></b>	24.50 %
<b>C</b>	0.13 %

Abbildung 4-25: Hamersley-Erz nach R1

Der Metallisierungsgrad von 33 % zeigt, dass sich etwa ein Drittel des eisenhaltigen Gefüges bereits zu metallischem Eisen umgewandelt hat. Jedoch zeigen sich Unterschiede in der Partikelgröße, aufgrund von unterschiedlichen Ausgangsstrukturen der Eisenträger. So zeigt sich auf der einen Seite eine inhomogene Verteilung von Eisenkeimen in Abbildung 4-25, auf der anderen Seite waren auch Partikel mit homogener Verteilung aufzufinden.

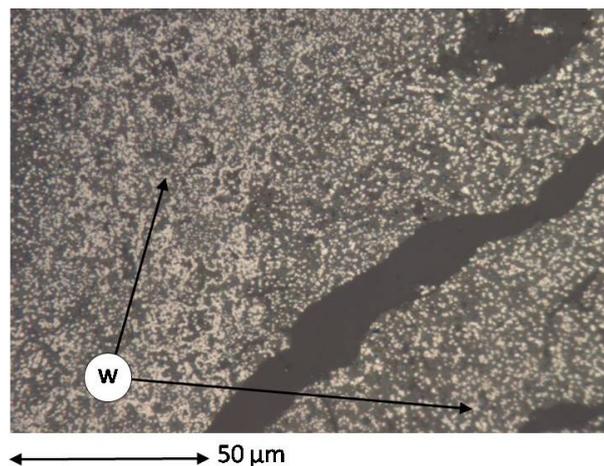


Abbildung 4-26: homogen verteilte, helle Eisenkeime in dunklerer Wüstitmatrix nach R1

Bei porösen Partikeln mit einer Korngröße zwischen 250 und 500 μm (vgl. Abbildung 4-26) konnte kein Unterschied in der Metallisierung von Rand und Kern festgestellt werden. Eine Schalenbildung ist sowohl in der Fraktion 0,25 - 0,5 mm, als auch in der größeren

Korngrößenfraktion 1 - 2,8 mm nicht erkennbar. Bei der Feinstfraktion < 63 µm wurden weniger metallisierte Körner entdeckt, was auf ein schlechteres Reduktionsgas schließen lässt, welches auf das zu reduzierende Korn trifft. In Abbildung 4-27 sind die Feinstfraktion und die Fraktion zwischen 1 und 2,8 mm gegenübergestellt. Das Grobkorn zeigt eine homogenere Reduktion als das Feinstkorn.

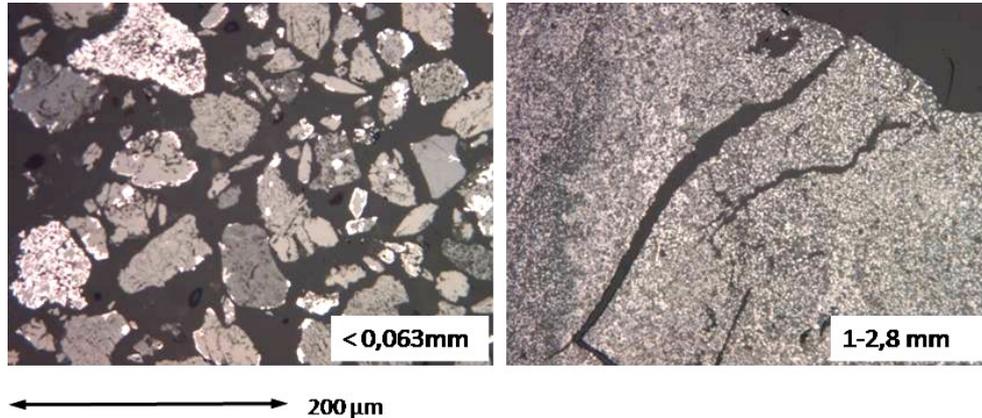


Abbildung 4-27: Unterschiedliches Reduktionsverhalten von Korngrößenfraktionen

Zusammenfassend gilt das Hamersley-Erz als gut reduzierbar, wobei jedoch die ursprünglichen morphologischen Formen des Roherzes einen wesentlichen Einfluss auf die Reduktion haben.

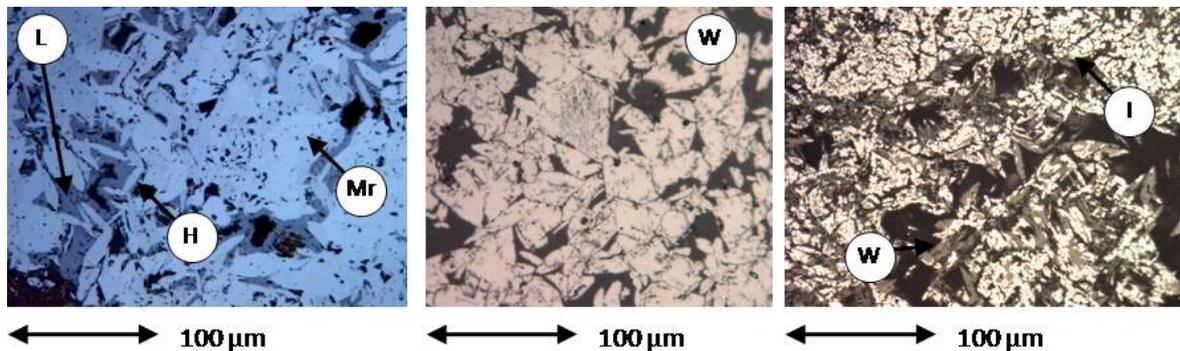


Abbildung 4-28: Reduktionsverhalten von unterschiedlichen Strukturtypen

In Abbildung 4-28 zeigt sich, dass sich aus dem Limonit und Martit ein poröser (dunkler) Wüstit entwickelt, der wiederum zu einem Endgefüge führt, das durch eine homogene Verteilung von feinen Eisenkeimen gekennzeichnet ist. Dagegen führt der bereits bekannte dichte MPH zu einem sehr dichten Wüstit, welcher inhomogen metallisiert. Das heißt, er zeigt größere Eisenkeime und größere Bereiche von unbeeinflusstem, dichtem Wüstit (siehe Abbildung 4-28 rechts).

#### 4.4.2 Kiruna (LKAB)

Das Kiruna-Erz basiert auf einem magnetitischen Gefüge. Durch die geringere Porosität der Magnetitkristalle bietet dieses Erz dem Reduktionsgas weniger Reaktionsfläche, die chemische Umsetzung ist geringer. Abbildung 4-29 zeigt die gehemmte Umsetzung zu Wüstit und schließlich zu Eisen.

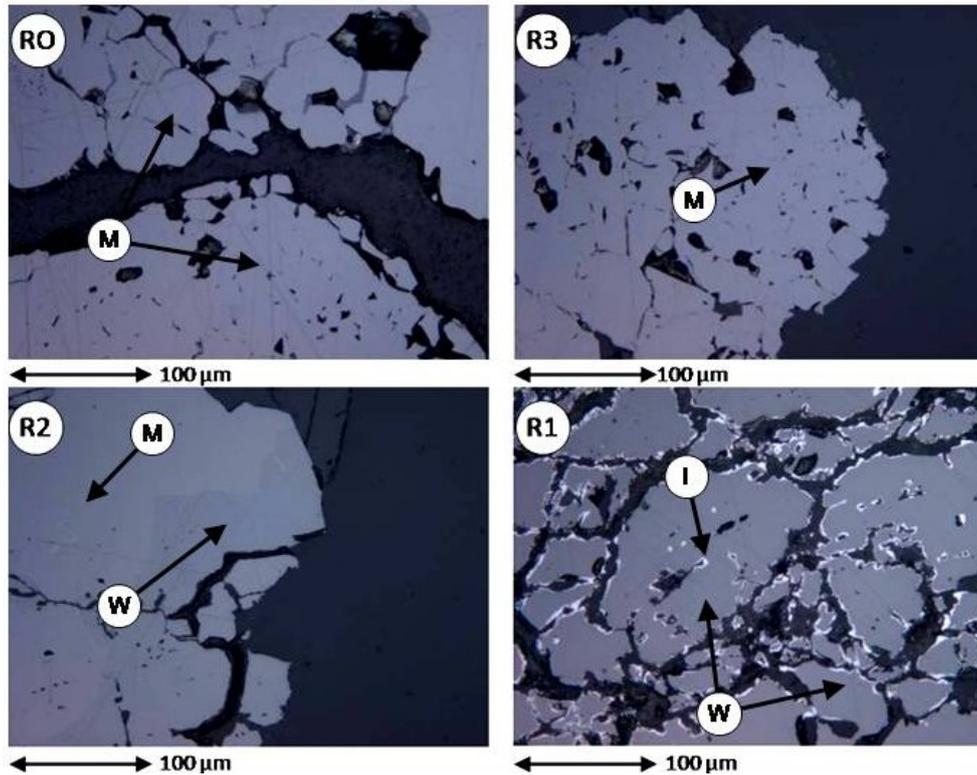


Abbildung 4-29: Reduktion von Kiruna-Erz

Diese Entwicklung lässt sich anhand der chemischen Analyse (Tabelle 4-VI) untermauern. Der Anteil an  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}_{\text{ges}}$  ändert sich in der Stufe R3 kaum. Auch in Bezug auf die Reduktionsgradkurve in Abbildung 4-30 zeigt die Reduktionsstufe 3 keinen Einfluss auf das Gefüge, im R3 kommt es also zu keiner Änderung des Reduktionsgrades. In der Reduktionsstufe R2 wird das chemische Gleichgewicht nicht erreicht. Viele Körner zeigen auch bei der morphologischen Untersuchung einen Magnetitkern. Die chemische Analyse zeigt ein zum theoretischen Wert von  $\text{RG} = 33\%$  unterschiedlichen Wert von  $22\%$ . Damit ist die Reduktion des Magnetits im Kiruna-Erz viel weniger weit fortgeschritten wie das theoretische Gleichgewicht.

Tabelle 4-XII: Chemische Analyse- Reduktion von Kiruna

Kiruna							
	RO		R3		R2		R1
<b>Fe<sub>ges</sub></b>	65.20 %	<b>Fe<sub>ges</sub></b>	65.10 %	<b>Fe<sub>ges</sub></b>	68.70 %	<b>Fe<sub>ges</sub></b>	69.10 %
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	20.53 %	<b>Fe<sup>2+</sup></b>	21.30 %	<b>Fe<sup>2+</sup></b>	45.61 %	<b>Fe<sup>2+</sup></b>	45.31 %
<b>FeO</b>	26.41 %	<b>FeO</b>	27.39 %	<b>FeO</b>	58.64 %	<b>FeO</b>	58.26 %
		<b>Fe<sub>met</sub></b>	0.06 %	<b>Fe<sub>met</sub></b>	0.11 %	<b>Fe<sub>met</sub></b>	3.82 %
		<b>C</b>	0.12 %	<b>C</b>	0.04 %	<b>C</b>	0.04 %

Auch die Reduktion im R1 erfolgt im Vergleich zu anderen Erzen schwächer. Der Reduktionsgrad ist mit 27 % gegenüber dem Hamersley-Erz (51 %) geringer. Es sind dabei nur 3,82 % des Gefüges metallisiert. Dieses Ergebnis kann auch durch die morphologische Untersuchung unterstrichen werden, die Metallisierung betrifft nur die Randzone, das Innere des Kornes besteht noch weitgehend aus Wüstit, Magnetit und sogar Hämatit. Die geringe Porosität des Kiruna-Partikels ist der mögliche Grund für die schlechte Reduzierbarkeit.

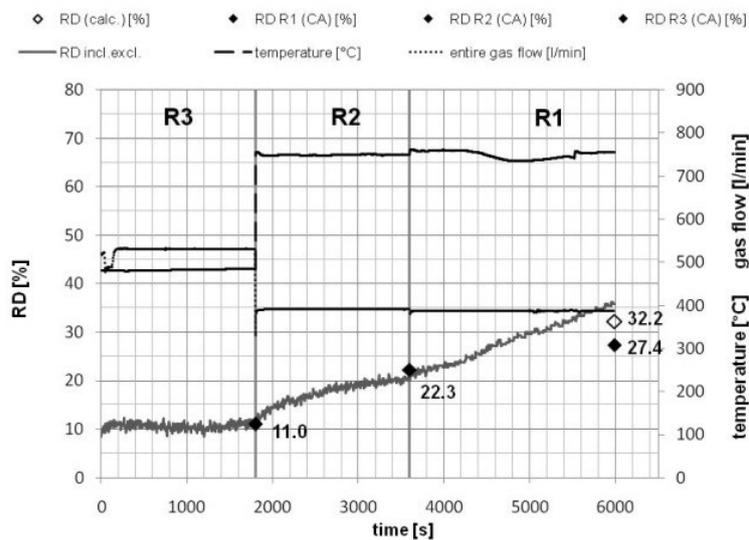


Abbildung 4-30: Reduktionsgradkurve- Kiruna

Im Folgenden sind die morphologischen Charakteristiken der einzelnen Stufen dargestellt:

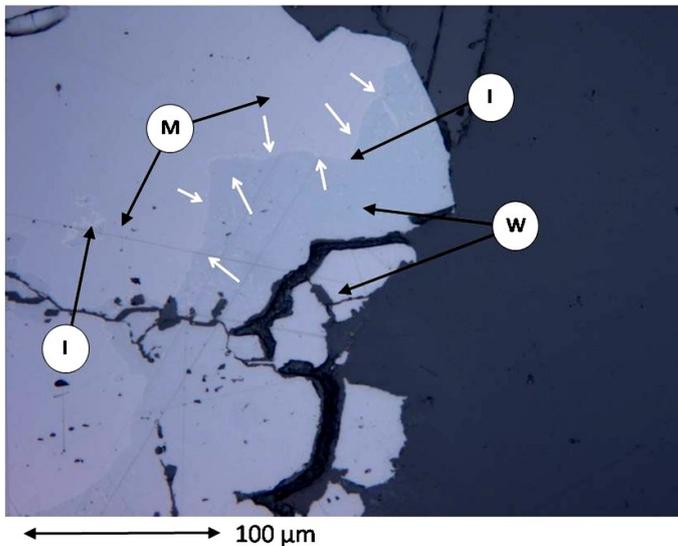
Stufe R3:

Nach der R3-Stufe sind keine nennenswerten Veränderungen am Erzkorn erkennbar. An den Korngrenzen sind einige Risse aufgrund möglicher Glühverluste der Gangart oder

aufgrund thermischer Spannungen entstanden. Auch die in Spuren enthaltenen Pyrit-, Ilmenit- und Apatitphasen sind noch erhalten und stabil.

Stufe R2:

Erst in der Reduktionsphase R2 kommt es zu einer Phasenänderung, der Magnetit wandelt zu Wüstit um. Durch die dichte Matrix ist es für das Reduktionsgas manchmal nicht möglich, in das Partikel vollständig einzudringen. An dichten, größeren Erzkörnern entstehen äußere Wüstitsäume um einen kompakten Magnetitkern. Abbildung 4-31 zeigt diesen dichten Wüstitsaum und den ebenfalls sehr dichten, porenfreien Magnetitkern. Prinzipiell ist in den größeren Korngrößenfraktionen (> 0,25 mm) noch viel Magnetit vorhanden. Zwischen diesen beiden Schichten ist ein dünnes, weißes Eisenband zu erkennen. Dieses metallische Eisen ist möglicherweise aus dem Zerfall des Wüstits entstanden. Die Wüstitschalen selbst zeigen unregelmäßige Dicken. Die Feinstfraktion < 0,063 µm zeigt hingegen ein vollständig aus Wüstit bestehendes Gefüge. Teilweise können in der Kornmitte winzige Eisenphasen identifiziert werden, was auf eine vollständig durchgehende Reduktion bei den kleineren Korngrößen schließen lässt.



R2	
<b>Fe<sub>ges</sub></b>	68.70 %
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	45.61 %
<b>FeO</b>	58.64 %
<b>Fe<sub>met</sub></b>	0.11 %
<b>C</b>	0.04 %

Abbildung 4-31: Wüstitschale um Magnetitkern

Der ermittelte Reduktionsgrad von 22 % stimmt mit der morphologischen Untersuchung überein. Demnach sollten rund 50 % als Magnetit und 50 % als Wüstit vorliegen. Dabei ist anzumerken, dass der Wüstit nur an den Korngrenzen entsteht, er bildet sich schalenförmig (Abbildung 4-32). Diese schalenförmige Ausbildung des Wüstits lässt auf ein Reaktionsverhalten schließen, welches der Theorie des dichten Partikels entspricht. Die Reduktion des Magnetits zu Wüstit findet an einer definierten Reaktionsfront statt.

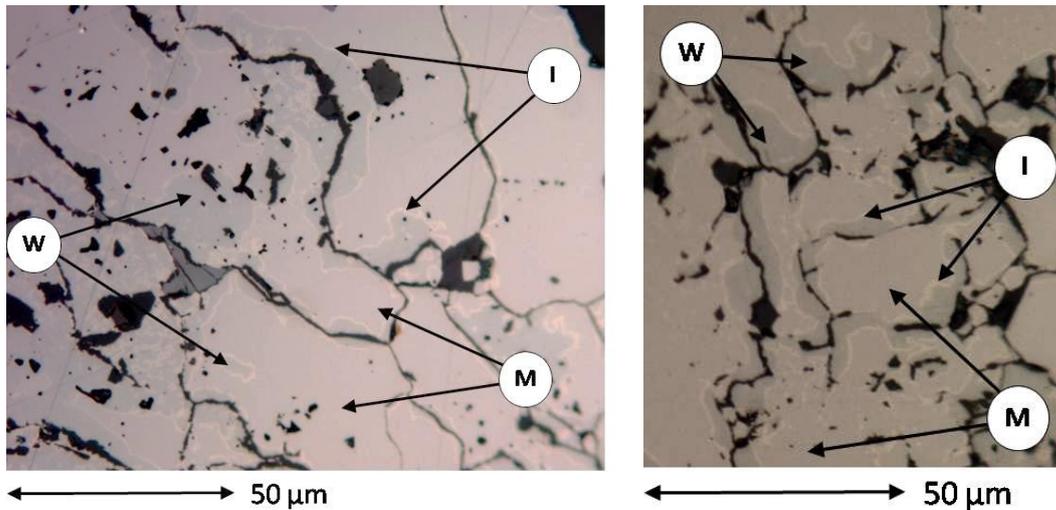
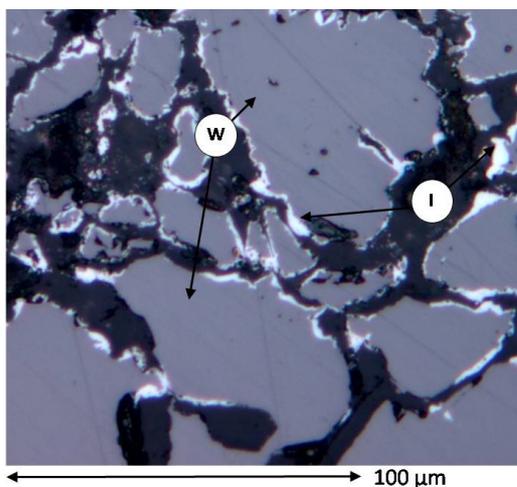


Abbildung 4-32: Wüstitsaum um Magnetitkern nach R2

Stufe R1:

Bereits vor der vollständigen Umsetzung zu Wüstit wird in der Reduktionsstufe R1 bereits metallisches Eisen an der Kornoberfläche erzeugt. Diese liegen vor allem punktförmig an der Kornoberfläche vor. In den größeren Korngrößenfraktionen sind noch Magnetitkerne vorhanden, sonst ist das gesamte Gefüge zu Wüstit umgewandelt. An den Magnetit-Wüstit-Grenzen sind wieder feinste Eisensäume erkennbar. An den Eisenkeimen am Rand kann der Ansatz einer Whiskerbildung erkannt werden (siehe Abbildung 4-33). Die Porosität ist weiterhin sehr gering, im Vergleich mit dem ursprünglichen Gefüge sind nur wenige Risse aufgetaucht.



R1	
<b>Fe<sub>ges</sub></b>	69.10 %
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	45.31 %
<b>FeO</b>	58.26 %
<b>Fe<sub>met</sub></b>	3.82 %
<b>C</b>	0.04 %

Abbildung 4-33: Kiruna-Erz nach R1

Die Feinstfraktion zeigt flächendeckende Schalen, die Whiskerbildung ist wieder in Ansätzen vorhanden. Die Magnetitkerne sind nicht verschwunden. Dafür sind an den Wüstit-Eisen-Grenzen feine Magnetitsäume entstanden. Ähnlich wie in der Stufe R2 werden dichte Schalen an Eisen erzeugt, wobei durch eine ursprüngliche größere Oberfläche eine höhere Metallisierung erzeugt werden kann (siehe Abbildung 4-34).

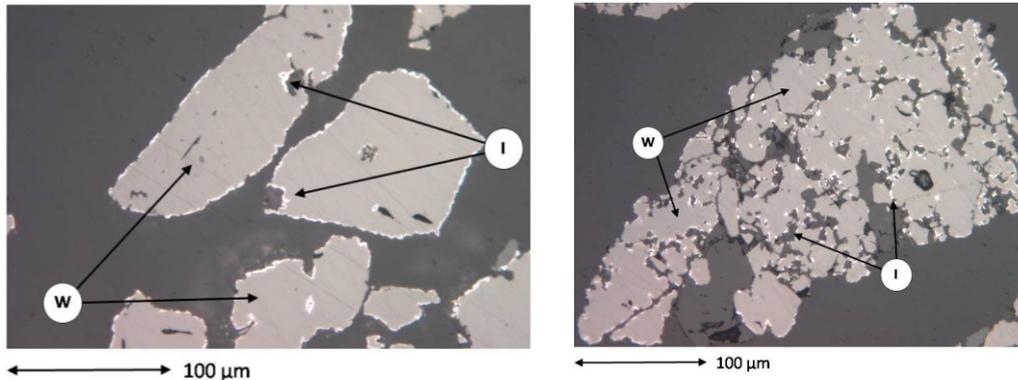


Abbildung 4-34: unterschiedliche Körner aus Kiruna-Erz nach R1

Dies unterstreicht die Annahme, dass das Kiruna- Erz nach dem Modell des dichten Partikels reagiert. Die Reaktionsfront Eisen-Wüstit ist klar erkennbar.

#### 4.4.3 RobeRiver

Das RobeRiver-Erz gilt als sehr feinporiges und feinkristallines Erz. Dies lässt auf eine äußerst gute Reduzierbarkeit schließen. In Abbildung 4-35 ist die Entwicklung über die drei Reduktionsstufen dargestellt. Die ooidische Struktur mancher Körner ist bis zum Schluss vorhanden. Bei den schwarzen Bereichen im Erz handelt es sich um Makro- und Mikroporen.

Tabelle 4-XIII: Chemische Analyse- Reduktion von RobeRiver

RobeRiver							
	RO		R3		R2		R1
<b>Fe<sub>ges</sub></b>	56.2 %	<b>Fe<sub>ges</sub></b>	63.80 %	<b>Fe<sub>ges</sub></b>	66.00 %	<b>Fe<sub>ges</sub></b>	71.80 %
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	0.29 %	<b>Fe<sup>2+</sup></b>	16.60 %	<b>Fe<sup>2+</sup></b>	39.21 %	<b>Fe<sup>2+</sup></b>	34.31 %
<b>FeO</b>	0.37 %	<b>FeO</b>	21.35 %	<b>FeO</b>	50.41 %	<b>FeO</b>	44.11 %
		<b>Fe<sub>met</sub></b>	0.31 %	<b>Fe<sub>met</sub></b>	0.25 %	<b>Fe<sub>met</sub></b>	22.80 %
		<b>C</b>	0.12 %	<b>C</b>	0.10 %	<b>C</b>	0.06 %

Diese Porosität führt zu einer guten Reduzierbarkeit, die Umsetzung zu Magnetit (R3) und Wüstit (R2) erfolgt sowohl rasch, als auch vollständig. Aber auch die Reduktion im R1 zu metallischem Eisen erfolgt rasch.

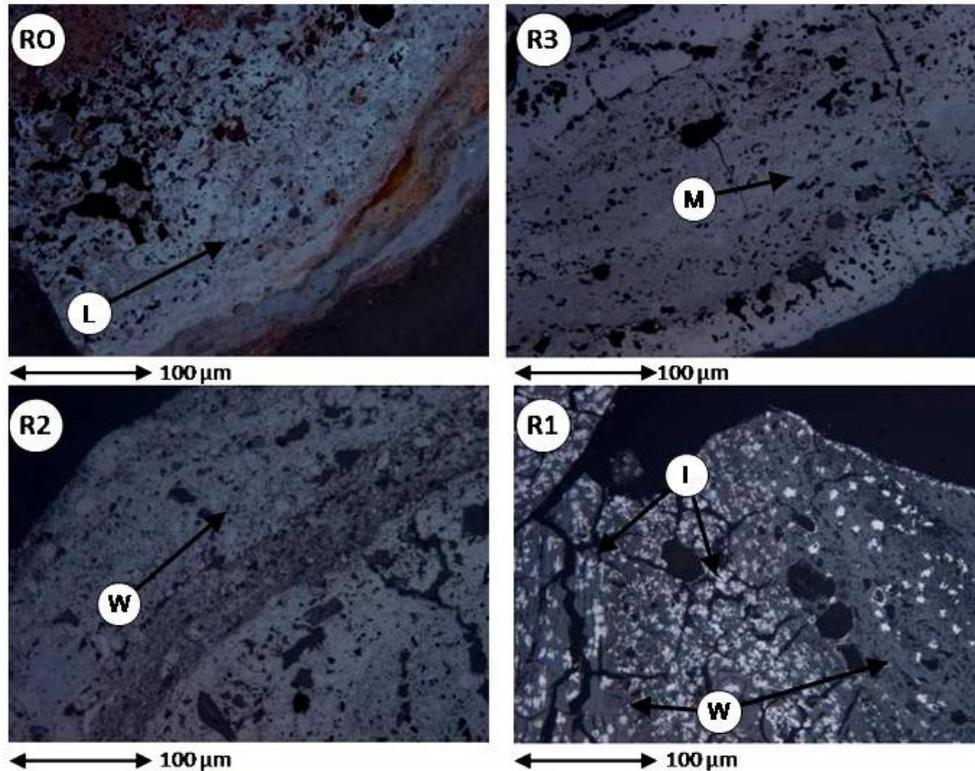


Abbildung 4-35: Reduktion von RobeRiver-Erz

Der Vergleich mit der chemischen Analyse aus Tabelle 4-XIII zeigt eine ständige Steigerung des Gesamteisengehalts und die Aufmetallisierung im R1. Dies schlägt sich auch in der Reduktionsgradkurve in Abbildung 4-36 nieder. Nach der R3- Stufe ist der RG mit 10 % nahe am theoretischen Wert für Magnetit von 11 %. Auch die morphologische Untersuchung zeigt ein vollständiges Magnetitgefüge nach der R3- Phase. Die beiden Stufen R3 und R2 zeigen den dazugehörigen waagrechten Verlauf für das Erreichen des chemischen Gleichgewichts. Nach der R2- Stufe ist das gesamte Gefüge zu Wüstit umgewandelt, die chemische Analyse hingegen zeigt einen zu geringen RG. Womöglich haben Reoxidationseffekte bei der Probennachbereitung dazu geführt. Prinzipiell ist zu erwähnen, dass vor allem bei limonitischen Erzen nach der R2- Phase im Zuge der Nachbereitung ein leichtes Erwärmen spürbar war. Schließlich kommt es im R1 zur Ausbildung von kleinen, homogen verteilten Eisenkeimen, was durch 22,8 %  $Fe_{met}$  im Gefüge unterstrichen wird. Mit einem Endreduktionsgrad von 48 % liegt man nur geringfügig unter dem vom Hamersley-Erz (ca. 50 %).

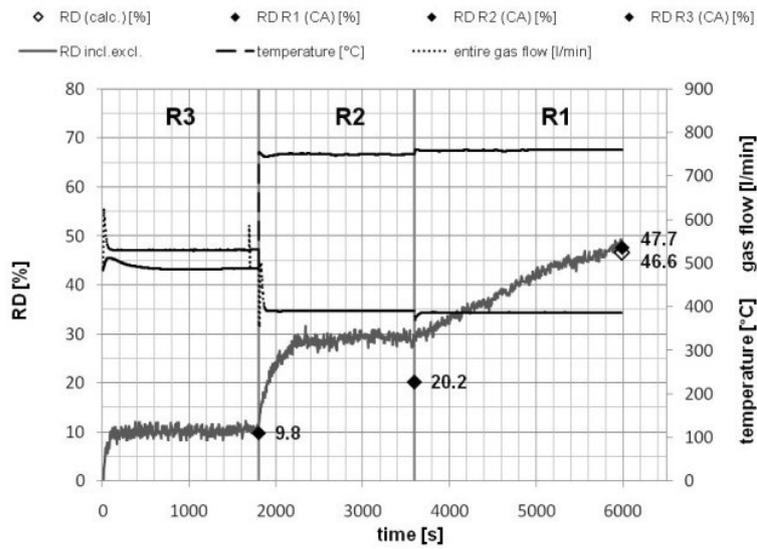
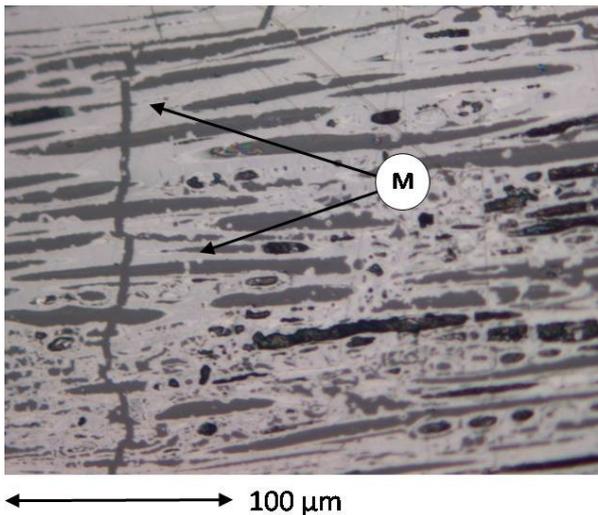


Abbildung 4-36: Reduktionsgradkurve- RobeRiver [65]

Stufe R3:

Das Erz zeigt bereits in der R3-Stufe eine vollständige Umsetzung zu Magnetit. Dabei wird zuerst der ursprüngliche Limonit zu Hämatit dehydriert, worauf dieser zu Magnetit weiterreduziert wird. Aus dem umgewandelten Limonit entsteht durch das Entweichen des Kristallwassers ein sehr feinporiger Hämatit, diese Feinporigkeit trägt wesentlich zur hervorragenden Reduzierbarkeit des limonitischen Eisenerzes bei. Wie in Abbildung 4-35 ersichtlich, führt die hohe Porosität zu einer schnellen und vollkommenen Umsetzung zu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in der R3-Stufe.



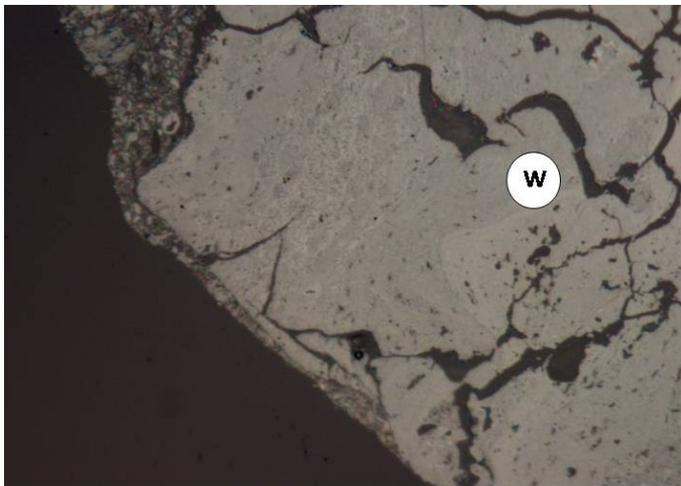
R3	
Fe <sub>ges</sub>	63.80 %
Fe <sup>2+</sup>	16.60 %
FeO	21.35 %
Fe <sub>met</sub>	0.31 %
C	0.12 %

Abbildung 4-37: Magnetitumwandlung im RobeRiver-Erz nach R3

Durch die Erwärmung auf 480°C sind Risse entstanden, womöglich durch das Austreiben des Kristallwassers oder durch einen Volumensprung bei der Phasenumwandlung. Diese Risse wachsen in weiterer Folge und ragen nach der R2 Stufe bereits tief ins Korn hinein. Auch in Abbildung 4-37 ist ein durchgehender Riss erkennbar. Bei der Struktur selbst handelt es sich um eine ursprünglich limonitische Umwandlung aus organischem Material, welches im R3 zu Magnetit reduziert worden ist.

Stufe R2:

Im R2 wandelt das RobeRiver-Erz schließlich vollständig zu Wüstit um. Dieser Wüstit erscheint aufgrund seiner Feinporigkeit im Lichtmikroskop dunkler. Es sind keine Magnetit- oder Hämatitreste vorhanden.



R2	
<b>Fe<sub>ges</sub></b>	66.00 %
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	39.21 %
<b>FeO</b>	50.41 %
<b>Fe<sub>met</sub></b>	0.25 %
<b>C</b>	0.10 %

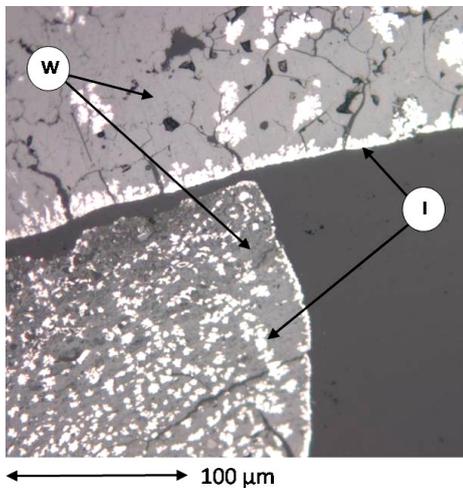
Abbildung 4-38: Wüstit im RobeRiver-Erz

Dennoch zeigt Abbildung 4-38, dass die Maserung des ursprünglichen Limonits im Wüstit noch erkennbar ist. Der Vergleich mit der chemischen Analyse zeigt einen Anteil des Wüstits von 50 % am Gesamtgefüge, er ist also Hauptbestandteil.

Stufe R1:

In der letzten Reduktionsphase entstehen aufgrund der feinporigen Struktur viele kleine Eisenwolken. Das Eisen ist teilweise als Schale vorhanden, dominierend sind jedoch die wolkenförmigen Strukturen im Korninneren. Das Korn ist durch große Risse bis ins Innere geprägt. Sowohl die Risse, als auch die unterschiedlichen Ausprägungen der Eisenkeime, sind in Abbildung 4-39 erkennbar. Das dichtere Partikel zeigt grobe, tiefe Risse und grobe Eisenkeime, wogegen das porösere Partikel feinere Risse und homogen verteilte, feine

Eisenkeime zeigt. Das dichte Partikel zeigt darüber hinaus einen höheren Reduktionsgrad in den Randzonen gegenüber dem Korninneren.



R1	
<b>Fe<sub>ges</sub></b>	71.80 %
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	34.31 %
<b>FeO</b>	44.11 %
<b>Fe<sub>met</sub></b>	22.80 %
<b>C</b>	0.06 %

Abbildung 4-39: RobeRiver im R1-Stadium

Zusammenfassend lassen sich im RobeRiver-Erz die morphologischen Strukturen über die gesamte Reduktion den ursprünglichen Eisenoxid- und Eisenhydroxidtypen zuordnen. Erst im R1- Stadium verzerrt sich die ursprüngliche Struktur durch Risse und Eisenkeimbildung. Das RobeRiver-Erz ist sehr gut reduzierbar und der Fe-Gehalt im Erz ist über die gesamte Reduktionsdauer sehr hoch.

#### 4.4.4 Erzberg

Der Erzberg gilt als sideritische Lagerstätte. Im untersuchten Erz liegt Siderit nur in Spuren vor, Limonit ist die vorrangige Eisenerzphase. Dieser wird als zu Limonit verwitterter Siderit bezeichnet und ist durch seine charakteristische Karbonatstruktur erkennbar. Erzberg-Erz ist feinporig und feinkristallin, die spezifische Oberfläche ist sehr groß. Dadurch kann auf eine hohe Reduzierbarkeit geschlossen werden. Abbildung 4-40 zeigt die Porosität und gute Reduzierbarkeit des Erzberg-Erzes. Die Textur des ursprünglichen Karbonats bleibt bis zur letzten Reduktionsphase erhalten. Prinzipiell zeigen alle einzelnen Stufen eine hohe Reaktionskinetik am Erz. Der Eisengehalt von Erzberg-Erz selbst gilt im Vergleich zu den anderen Erzen als niedrig.

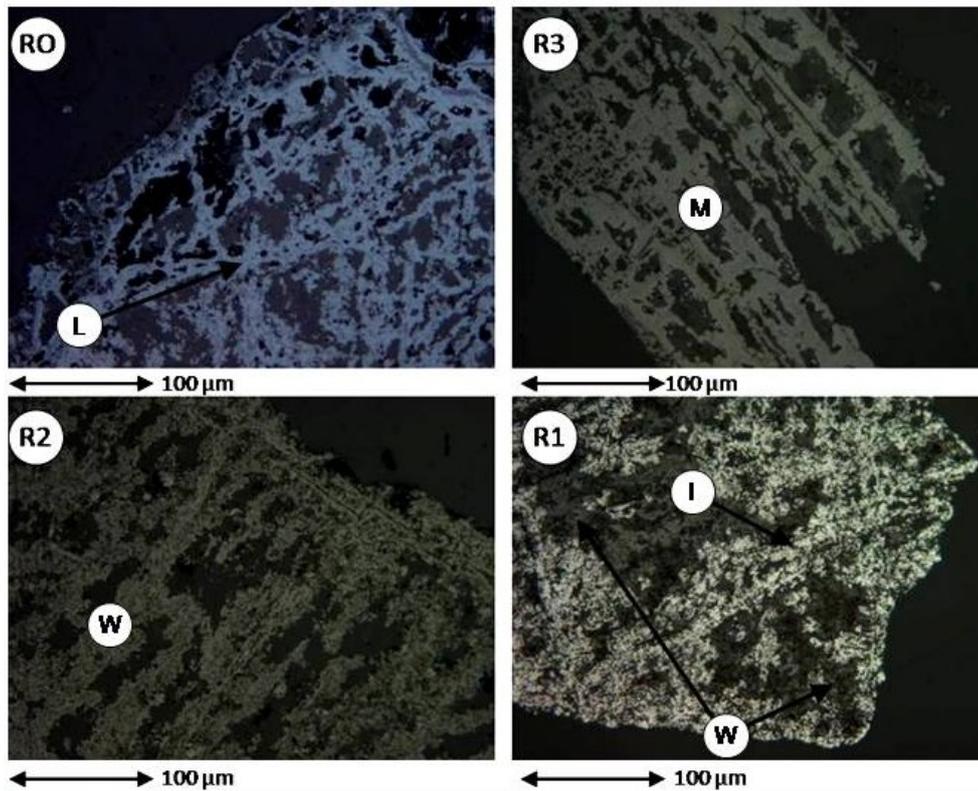


Abbildung 4-40: Reduktion von Erzberg-Erz

In Tabelle 4-XIV sieht man, dass sich der Gehalt an Eisen im Laufe der Reduktion erhöht, durch den Glühverlust und die gute Reduzierbarkeit steigt der Gesamteisengehalt im Verhältnis von 50 % auf 65 % an.

Tabelle 4-XIV: Chemische Analyse- Reduktion von Erzberg-Erz

Erzberg							
	RO		R3		R2		R1
<b>Fe<sub>ges</sub></b>	49.4 %	<b>Fe<sub>ges</sub></b>	55.40 %	<b>Fe<sub>ges</sub></b>	61.00 %	<b>Fe<sub>ges</sub></b>	65.20 %
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	0.22 %	<b>Fe<sup>2+</sup></b>	16.30 %	<b>Fe<sup>2+</sup></b>	44.61 %	<b>Fe<sup>2+</sup></b>	34.51 %
<b>FeO</b>	0.28 %	<b>FeO</b>	20.96 %	<b>FeO</b>	57.36 %	<b>FeO</b>	44.37 %
		<b>Fe<sub>met</sub></b>	0.42 %	<b>Fe<sub>met</sub></b>	1.24 %	<b>Fe<sub>met</sub></b>	23.20 %
		<b>C</b>	1.68 %	<b>C</b>	0.12 %	<b>C</b>	0.30 %

Ein Indiz für die gute Reduzierbarkeit ist der schnelle Gewichtsabbau, der Sauerstoff wird durch das Reduktionsgas schnell aufgenommen, was in der Reduktionsgradkurve aus Abbildung 4-41 in den Stufen R3 und R2 erkennbar ist. Die chemischen Gleichgewichte

wurden in beiden Reduktionsphasen erreicht (waagrechter Verlauf der Kurve). Auch die morphologische Untersuchung stimmt mit diesem Ergebnis überein. Nach der R3-Phase liegt größtenteils Magnetit vor, nach der R2-Phase ist der Wüstit dominierend. Die Endmetallisierung ist mit ca. 23 % den limonitischen und hämatitischen Erzen ähnlich. Dadurch lässt sich eine hohe Porosität vorhersagen, aber auch die Reduktionsgradkurve und die chemische Analyse stimmen mit einem Endreduktionsgrad von 53 % mit dieser Annahme überein.

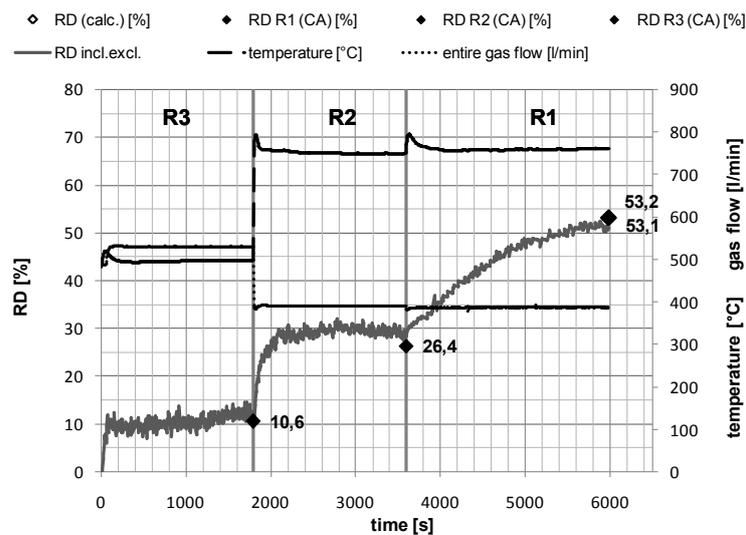
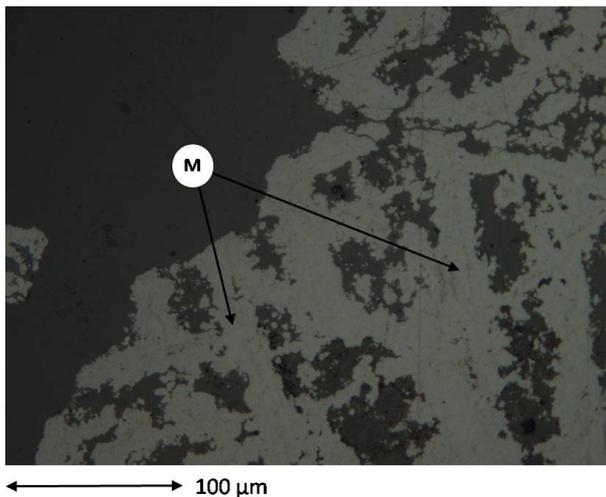


Abbildung 4-41: Reduktionsgradkurve- Erzberg [65]

### Stufe R3:

Im R3 wird der Limonit bereits vollständig zu Magnetit umgewandelt. Hämatit und Limonit werden nicht mehr aufgefunden. Das Entstehen von Schrumpfrissen hält sich in Grenzen. Auch die chemische Analyse (ca. 90 % der Eisenträger ist Magnetit) und der waagrechte Verlauf der Reduktionsgradkurve des Erzberg-Erzes korrelieren mit der lichtmikroskopischen Auswertung.



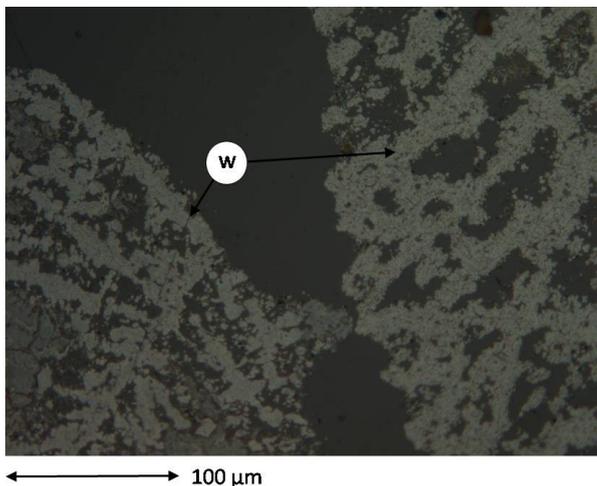
R3	
<b>Fe<sub>ges</sub></b>	55.40 %
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	16.30 %
<b>FeO</b>	20.96 %
<b>Fe<sub>met</sub></b>	0.42 %
<b>C</b>	1.68 %

Abbildung 4-42: Magnetit aus der ursprünglichen Karbonatstruktur

Abbildung 4-42 zeigt das zu Magnetit umgewandelte Karbonatgitter, die außerordentlich große Porosität ist erkennbar. Das Karbonatgitter selbst kann mit unterschiedlichster Größe und Orientierung entstehen.

Stufe R2:

Im weiteren Versuchsverlauf wandelt sich im R2 der Magnetit zu sehr feinporigen Wüstit (dunkler als grobporiger Wüstit) um. Die Gittertextur bleibt vorhanden (Abbildung 4-43).



R2	
<b>Fe<sub>ges</sub></b>	61.00 %
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	44.61 %
<b>FeO</b>	57.36 %
<b>Fe<sub>met</sub></b>	1.24 %
<b>C</b>	0.12 %

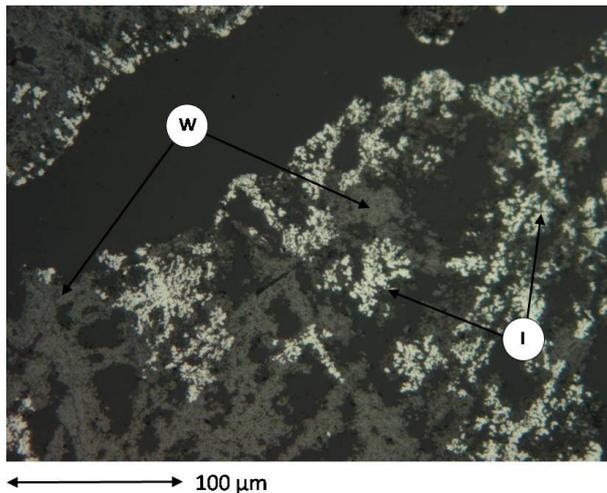
Abbildung 4-43: Wüstitstadium des Erzberg-Erzes

Die Abbaukurve zeigt mit ihrem waagrechten Verlauf ein chemisches Gleichgewicht an, auch das Lichtmikroskop zeigt eine vollständige Umwandlung des ursprünglich limonitisch-hämatitischen Gitters zu Wüstit. Die chemische Analyse liegt mit ihrem

gemessenen Reduktionsgrad von 27 % und einen Wüstitanteil am Eisenträger von ca. 75 % etwas unter dem theoretischen Wert.

Stufe R1:

Im R1 entstehen besonders viele, homogen verteilte Eisenwölkchen. Die ursprüngliche Textur beginnt bereits zu verschwinden, dies ist bei ca. 50 % der Teilchen jedoch noch eindeutig erkennbar (z.B. Abbildung 4-44).



R1	
<b>Fe<sub>ges</sub></b>	65.20 %
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	34.51 %
<b>FeO</b>	44.37 %
<b>Fe<sub>met</sub></b>	23.20 %
<b>C</b>	0.30 %

Abbildung 4-44: Eisenwölkchen nach der R3-Stufe

Die Metallisierung ist mit 23 % hoch und somit den anderen untersuchten limonitischen und hämatitischen Erzen ähnlich. Dennoch ist der Wüstit noch immer die dominierende Phase und nimmt über 50 % des Gefüges ein.

Im Zusammenhang mit dem Erzberg-Erz ist vor allem die Evolution des Siderits während der Reduktion erwähnenswert. Folgend soll die Entwicklung des Siderits im standardisierten Versuch erörtert werden:

Stufe R3:

Wie bereits erwähnt befinden sich vereinzelt noch erhaltene Siderite im Erz, dieser Siderit ist durch seine rhomboedrische Struktur erkennbar. Besonders in Abbildung 4-45 ist die kantige Struktur des ursprünglichen Eisenspats erkennbar. Nach der R3-Phase zeigt dieser aufgrund der Entsäuerung Risse.

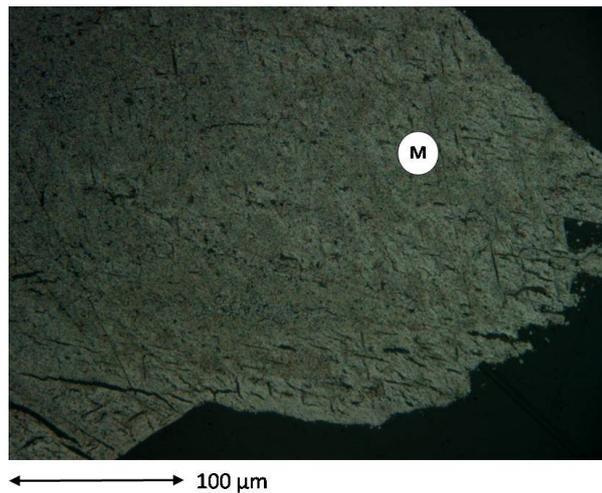


Abbildung 4-45: Siderit nach der Stufe R3

Stufe R2:

Die durch die rhomboedrische Kristallstruktur entstandenen, geraden Risse pflanzen sich im Verlauf der zweiten Reduktionsstufe weiter fort. Abbildung 4-46 zeigt die tiefen Entsäuerungsrisse, die ins Innere und sogar durch das ganze Korn reichen. Wie durch die Gewichtsabbaukurve vorhergesagt, ist das Gefüge zum Großteil wüstitisch. Auch nach der R2- Phase ist die sideritische Struktur noch eindeutig erkennbar.

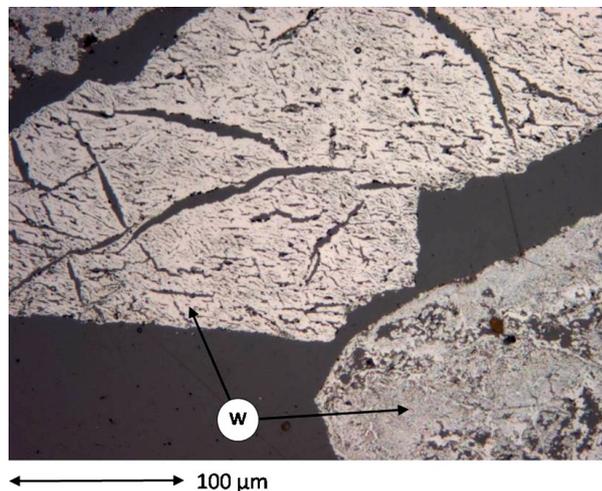


Abbildung 4-46: Siderit nach der Stufe R2

Stufe R1:

In der letzten Reduktionsphase entstehen winzige Eisenkeime an der Korngrenze und obwohl der Siderit zu einem porösen, mit Rissen übersäten, Wüstit umgewandelt ist, bleibt das Korninnere relativ unbeeinflusst und zeigt nur wenige Anzeichen von Eisenkeimen.

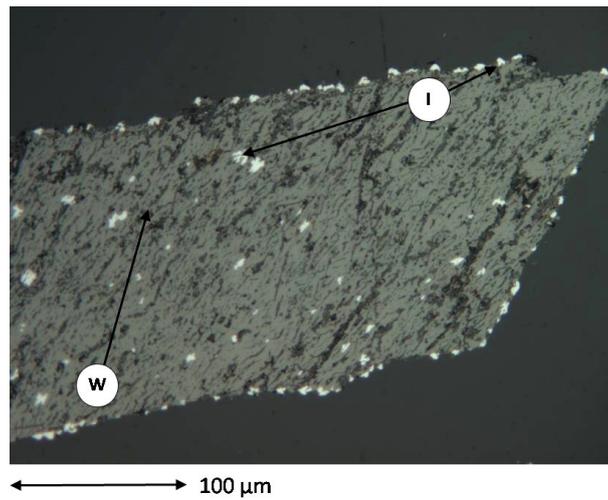


Abbildung 4-47: Siderit nach der Stufe R1

Außerdem hat es den Anschein, dass trotz vieler bis tief ins Korninnere reichende Risse, die Eisenkeime nur am Rand entstehen und sich im weiteren Verlauf bevorzugt zu Eisenwhisker weiterentwickeln.

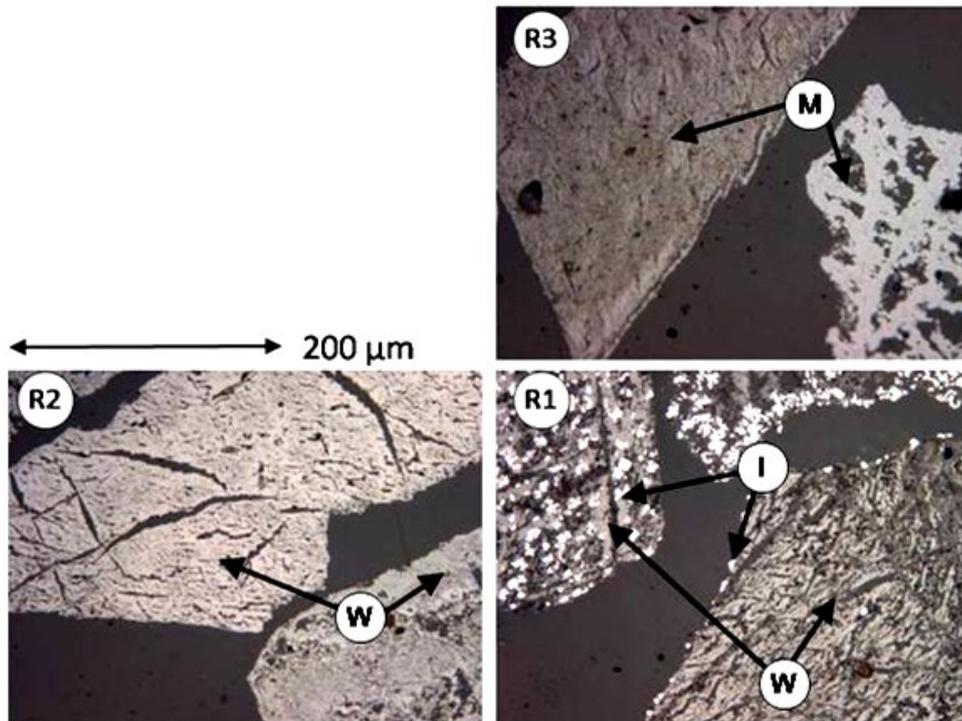


Abbildung 4-48: Evolution eines Sideritkorns

Abschließend ist in Abbildung 4-48 die Entwicklung eines Sideritkorns während der Reduktion im 3-stufigen Versuch dargestellt.

#### 4.4.5 MarraMamba (MAC)

Das australische MarraMamba-Erz ist ein sehr poröses limonitisch-martitisches Erz. Die hohe spezifische Oberfläche führt zu einer hohen Reduzierbarkeit.

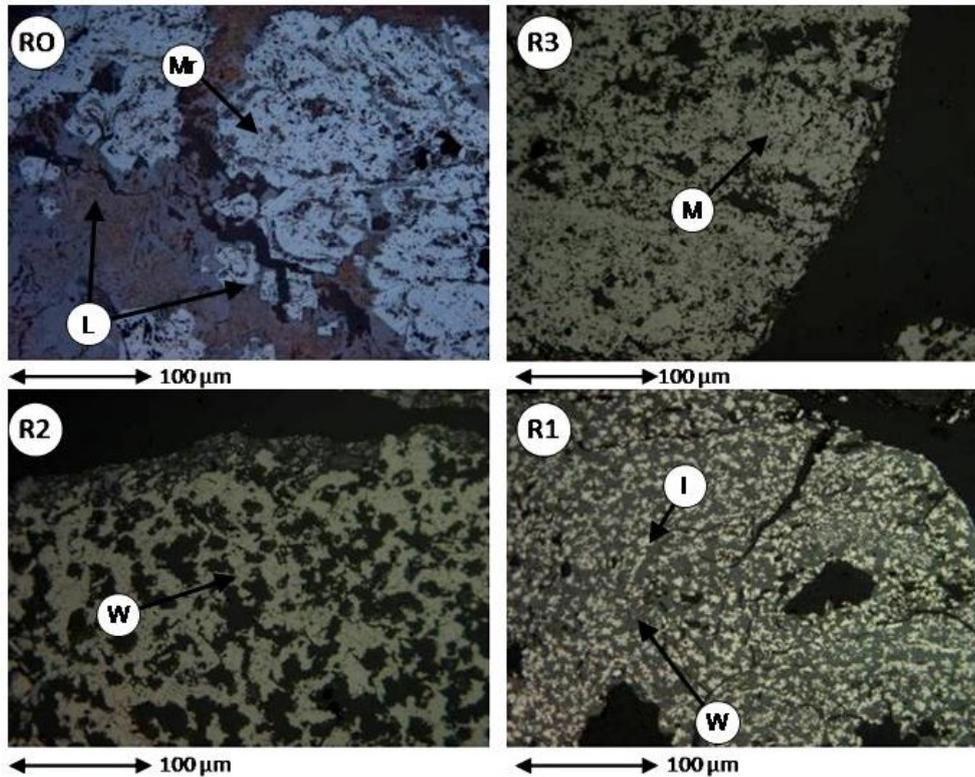


Abbildung 4-49: Reduktion von MarraMamba-Erz

Abbildung 4-49 zeigt die gute Reduzierbarkeit durch die vollkommene Umsetzung in den einzelnen Reduktionsstufen, nach R1 liegen die Eisenwölkchen homogen verteilt vor.

Tabelle 4-XV: Chemische Analyse- Reduktion MarraMamba

MarraMamba							
	RO		R3		R2		R1
<b>Fe<sub>ges</sub></b>	61.3 %	<b>Fe<sub>ges</sub></b>	66.10 %	<b>Fe<sub>ges</sub></b>	69.40 %	<b>Fe<sub>ges</sub></b>	74.00 %
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	0.32 %	<b>Fe<sup>2+</sup></b>	19.90 %	<b>Fe<sup>2+</sup></b>	51.91 %	<b>Fe<sup>2+</sup></b>	41.11 %
<b>FeO</b>	0.41 %	<b>FeO</b>	25.59 %	<b>FeO</b>	66.74 %	<b>FeO</b>	52.85 %
		<b>Fe<sub>met</sub></b>	0.31 %	<b>Fe<sub>met</sub></b>	0.23 %	<b>Fe<sub>met</sub></b>	20.90 %
		<b>C</b>	0.05 %	<b>C</b>	0.05 %	<b>C</b>	0.03 %

Das MarraMamba-Erz zeichnet sich durch einen hohen Eisengehalt im Erz aus (siehe Tabelle 4-XV), dieser erhöht sich im Laufe der Reduktion im Verhältnis auf 74 %. Die Reduktionsgeschwindigkeit ist sehr hoch, dies zeigt sich anhand dem steilen Verlauf der Reduktionsgradkurve (Abbildung 4-50). Diese Kurve zeigt auch die vollständige Umsetzung zu Magnetit und Wüstit im R3 bzw. R2. Der Endreduktionsgrad liegt bei ca. 50 %. Diese Erkenntnisse werden auch durch die morphologische Untersuchung mittels Lichtmikroskop bestätigt.

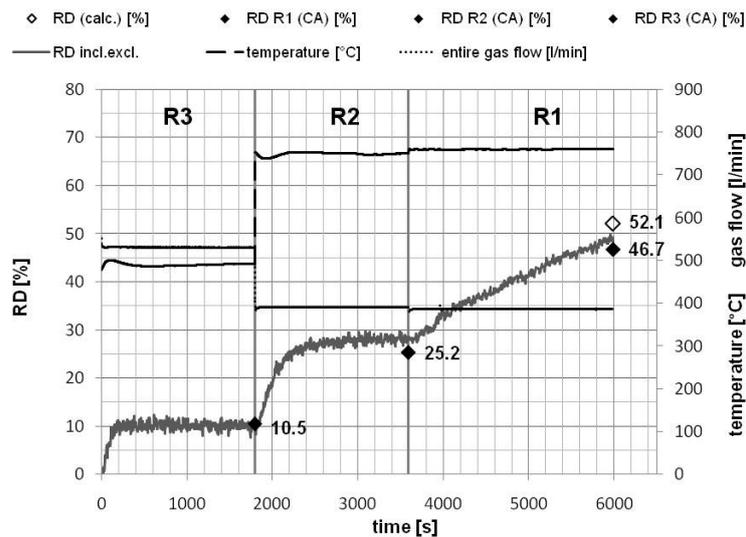


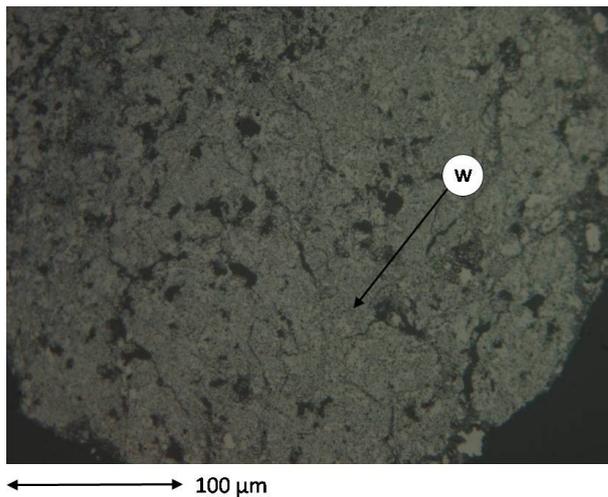
Abbildung 4-50: Reduktionsgradkurve- MarraMamba [65]

### Stufe R3:

Das MarraMamba-Erz reduziert im R3 schnell zu Magnetit, alle ehemaligen Limonite, Hämatite und Martite sind nicht mehr vorhanden.

### Stufe R2:

Im weiteren Verlauf entsteht im R2 ein feinporiger Wüstit. Der Magnetit ist vollkommen verschwunden. Abbildung 4-51 zeigt den dunkelgrau erscheinenden, feinporigen Wüstit nach der R2-Stufe. Durch das Entwässern des Limonits entstehen in allen Reduktionsstufen grobe Risse, welche in Abbildung 4-51 und Abbildung 4-52 erkennbar sind.

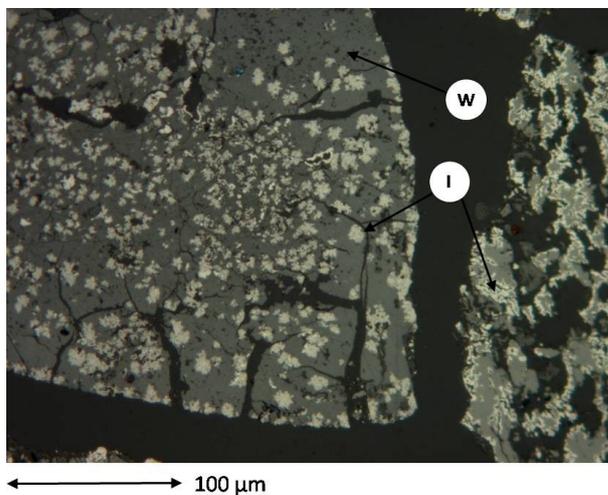


R2	
<b>Fe<sub>ges</sub></b>	69.40 %
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	51.91 %
<b>FeO</b>	66.74 %
<b>Fe<sub>met</sub></b>	0.23 %
<b>C</b>	0.05 %

Abbildung 4-51: feinporiger Wüstit nach R2

Stufe R1:

Im R1 entstehen homogen verteilte, relativ feine Eisenwölkchen. Es sind aber gleichzeitig Unterschiede zwischen den Körnern erkennbar, da es sich ursprünglich um verschiedene Eisenerzphasen gehandelt hat.



R1	
<b>Fe<sub>ges</sub></b>	74.00 %
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	41.11 %
<b>FeO</b>	52.85 %
<b>Fe<sub>met</sub></b>	20.90 %
<b>C</b>	0.03 %

Abbildung 4-52: Schumpfrisse im MarraMamba-Erz Korn nach R1

Abbildung 4-52 zeigt zwei ursprünglich verschiedene Eisenoxide, die Metallisierung ist im linken Korn (ursprünglicher Limonit) größer als im rechten Korn (ursprünglicher Martit). Wesentliche Unterschiede im Metallisierungsgrad treten zwischen den unterschiedlichen Partikelgrößen auf. Die Feinstfraktion < 63 µm zeigt in Abbildung 4-53 weniger Eisen, welches darüber hinaus eher als Schale vorhanden ist und nicht als Wölkchen. Die Fraktionen > 250 µm hingegen zeigen homogen verteilte Eisenwölkchen.

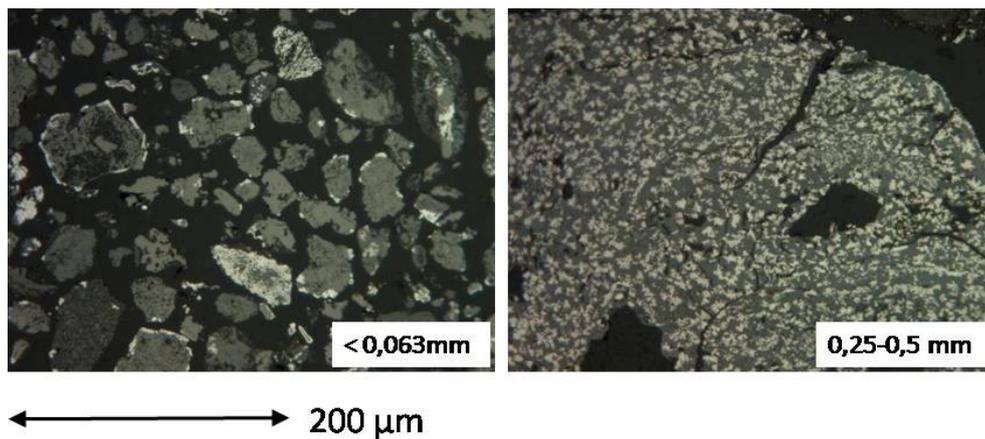


Abbildung 4-53: Unterschiede in der Reduktion von verschiedenen Korngrößen

#### 4.4.6 Pilbara (PB)

Das australische Pilbara-Erz ist ein martitisch-limonitisches Erz. Dieses Erz zeigt besonders grobe Anbackungen, welche teilweise bis zur R1-Stufe am Erzpartikel haften bleiben. In den rechten Gefügebildern von Abbildung 4-54 sind diese Anpackungen erkennbar.

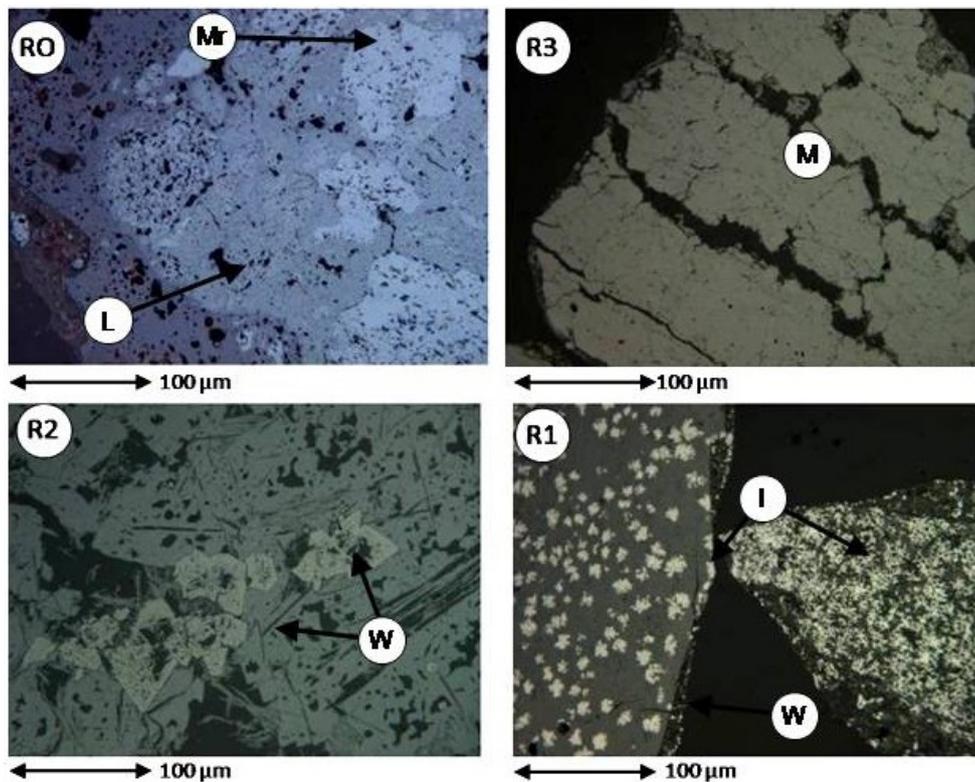


Abbildung 4-54: Reduktion von Pilbara

Das Pilbara-Erz reduziert besonders gut. Dies zeigt sich sowohl an den steilen Reduktionsgradanstiegen am Beginn jeder einzelnen Reduktionsphase (siehe Abbildung 4-55), als auch an der chemischen Analyse, wo ein Endreduktionsgrad von fast 50 % gemessen wurde.

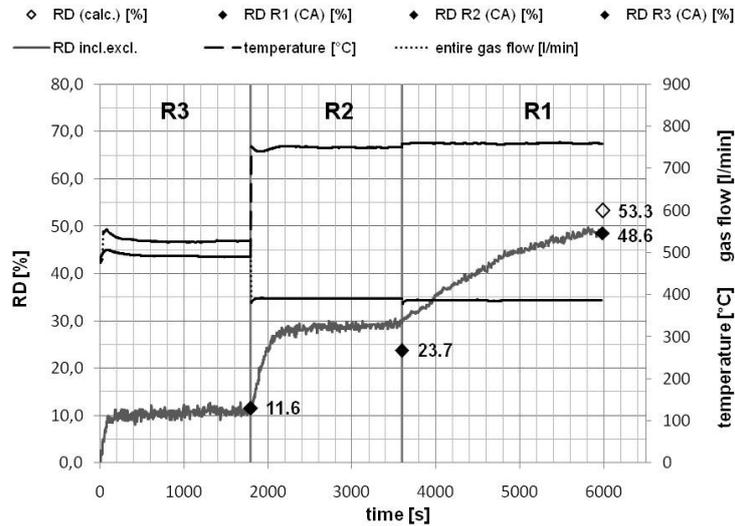


Abbildung 4-55: Reduktionsgradkurve- Pilbara [65]

Die chemische Analyse nach R2 zeigt jedoch einen vom Gewichtsabbau abweichenden Reduktionsgrad. Dies lässt sich auf eine Reoxidation der Teilprobe zurückführen bzw. einer möglichen falschen chemischen Analyse.

Tabelle 4-XVI: Chemische Analyse- Reduktion Pilbara

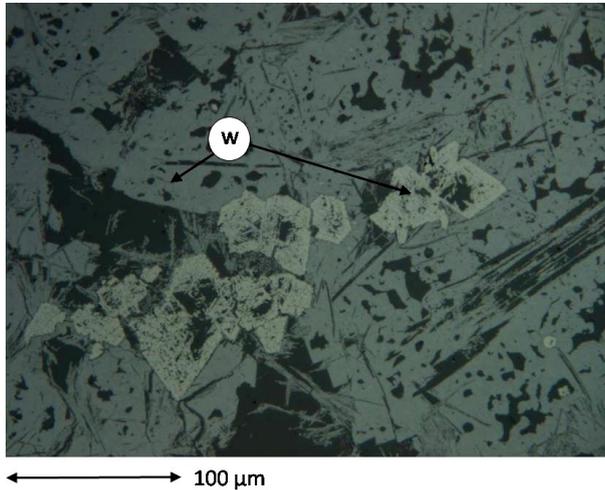
Pilbara				
	RO	R3	R2	R1
<b>Fe<sub>ges</sub></b>	61.9 %	<b>Fe<sub>ges</sub></b> 66.90 %	<b>Fe<sub>ges</sub></b> 69.40 %	<b>Fe<sub>ges</sub></b> 75.50 %
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	0.42 %	<b>Fe<sup>2+</sup></b> 20.97 %	<b>Fe<sup>2+</sup></b> 48.93 %	<b>Fe<sup>2+</sup></b> 39.74 %
<b>FeO</b>	0.54 %	<b>FeO</b> 27.01 %	<b>FeO</b> 63.01 %	<b>FeO</b> 51.18 %
		<b>Fe<sub>met</sub></b> 0.73 %	<b>Fe<sub>met</sub></b> 0.13 %	<b>Fe<sub>met</sub></b> 23.40 %
		<b>C</b> 0.07 %	<b>C</b> 0.05 %	<b>C</b> 0.05 %

Stufe R3:

Im R3 wandelt sich das gesamte Gefüge zu Magnetit um.

Stufe R2:

Das Gefüge nach der Reduktionsstufe R2 zeigt unterschiedliche Formen des Wüstits. Der ursprüngliche Limonit ist zu einem etwas dunkleren Wüstit umgewandelt, der Martit zu einem etwas helleren Wüstit (beide sind in Abbildung 4-56 erkennbar).

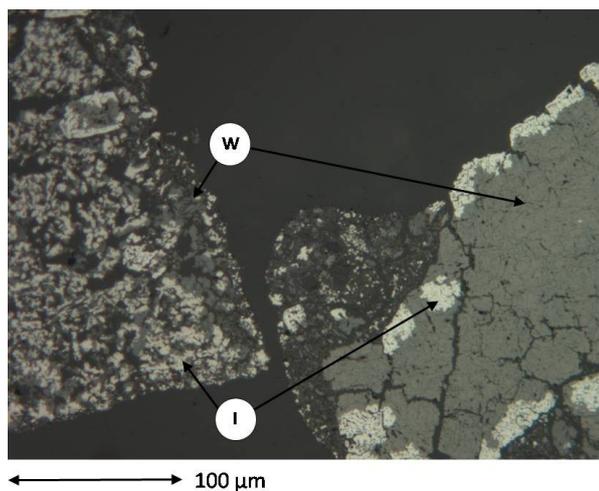


R2	
<b>Fe<sub>ges</sub></b>	69.40 %
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	48.93 %
<b>FeO</b>	63.01 %
<b>Fe<sub>met</sub></b>	0.13 %
<b>C</b>	0.05 %

Abbildung 4-56: Wüstit aus unterschiedlichen Ausgangsstrukturen im Pilbara-Erz nach R2

Stufe R1:

In der letzten Stufe R1 sind feine Eisenwölkchen in der Wüstit-Matrix entstanden, deren Größen schwankend sind. Mit Hilfe von Abbildung 4-57 kann man den Unterschied in der Reduzierbarkeit von unterschiedlichen Partikel erkennen. Auch die Anpackungen sind nach dem Versuch noch vorhanden (siehe Bildmitte).



R1	
<b>Fe<sub>ges</sub></b>	75.50 %
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	39.74 %
<b>FeO</b>	51.18 %
<b>Fe<sub>met</sub></b>	23.40 %
<b>C</b>	0.05 %

Abbildung 4-57: unterschiedliche Eisenmorphologien im Pilbara nach R1

Es liegen zwar Eisenflöckchen vor, vereinzelt sind aber auch Schalen erkennbar, die jedoch nicht durchgängig sind. Die unterschiedlichen Korngrößen zeigen auch hier ein voneinander abweichendes Metallisierungsverhalten (Abbildung 4-58). Die Feinstfraktion wurde weniger reduziert als die grobe Fraktion (hier > 1 mm).

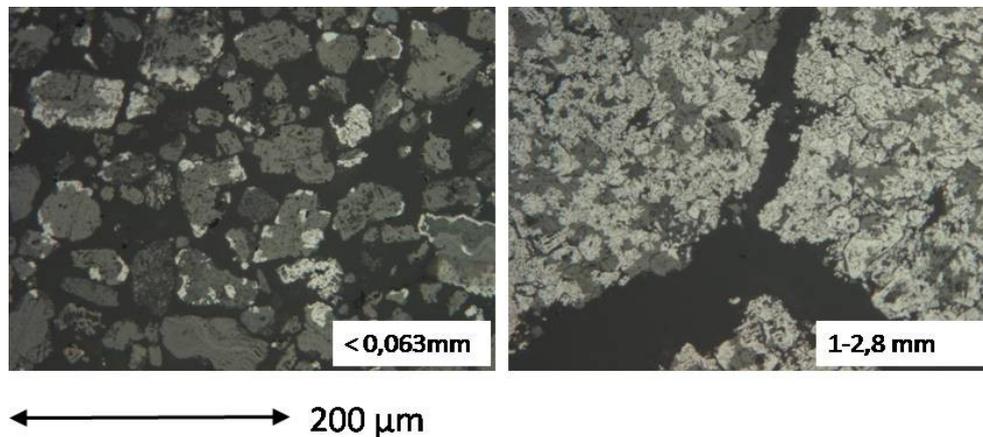


Abbildung 4-58: Unterschiede zwischen den Korngrößen

Zusammenfassend ist zu erwähnen, dass die Probenahme bei allen Erzen problemlos erfolgte, die Entnahme aus den Probenahmebehältern wurde rasch durchgeführt, um einen Sauerstoffzutritt zu verhindern. Dennoch konnte es nicht vollkommen verhindert werden, dass einige Erze, vor allem reaktionsfreudige limonitische Erze, sich während dem Verpacken erwärmten. Diese Reoxidation war in den meisten Proben anhand weniger reoxidierter Körner erkennbar, dennoch war die Anzahl an Körnern ohne reoxidierten Bereich dominierend.

## 4.5 Vergleich mit Ergebnissen aus der Literatur

Der folgende Abschnitt soll einen Vergleich von den Ergebnissen der WS 160 am Lehrstuhl für Metallurgie gegenüber einem Wirbelschichtreaktor, der am Institut für Verfahrenstechnik, Brennstofftechnik und technische Biowissenschaften an der TU-Wien installiert war, darstellen. Daraus soll eine Diskussion der Ergebnisse und ein Ausblick erstellt werden. Die Wirbelschichtretorte an der TU-Wien wurde sowohl mit H<sub>2</sub>-reichem (FINMET<sup>®</sup>-Bedingungen) als auch mit CO-reichem (FINEX<sup>®</sup>-Bedingungen) Gas betrieben. Für den Vergleich mit den Ergebnissen der vorliegenden Masterarbeit liegt der Fokus auf den Ergebnissen mit CO-reichem Gas.

Ergebnisse der Eisenerzreduktion mittels Kohlenmonoxid zeigt Habermann [25]. Durch Ändern der Gaszusammensetzung konnte er zeigen, dass H<sub>2</sub> eine bessere Reduktionswirkung besitzt als CO. Dennoch sollte dies kritisch betrachtet werden, da der GOD bei H<sub>2</sub>- Atmosphäre und CO- Atmosphäre nicht ident war, als auch dass der Versuch selbst als einstufig konzipiert war. Daher ist ein direkter Vergleich mit dem standardisierten Versuch der WS 160 nicht zielführend.

Einen ersten direkten Vergleich lässt sich mit Pawlik [66] ziehen. Hier erkannte man bereits die besseren Reduktionseigenschaften von Limonit und Martit gegenüber Hämatit. Es wurden drei unterschiedliche Erze gewählt (limonitisch- martitisch, martitisch und martitisch-hämatitisch) und mittels 3- stufigem Versuch zu Eisen reduziert.

Tabelle 4-XVII: Reduktionsbedingungen bei Pawlik [28,67]

	R1	R2	R3
<b>H<sub>2</sub></b>	19,0%	17,9%	17,0%
<b>H<sub>2</sub>O</b>	6,7%	7,7%	9,3%
<b>CO</b>	48,4%	42,9%	31,6%
<b>CO<sub>2</sub></b>	19,2%	24,3%	34,6%
<b>CH<sub>4</sub></b>	1,0%	1,0%	1,0%
<b>N<sub>2</sub></b>	5,7%	6,2%	6,5%
<b>T</b>	850°C	780°C	500°C
<b>p</b>	4 bar	4 bar	4 bar
<b>GOD</b>	27,7	34,5	47,4

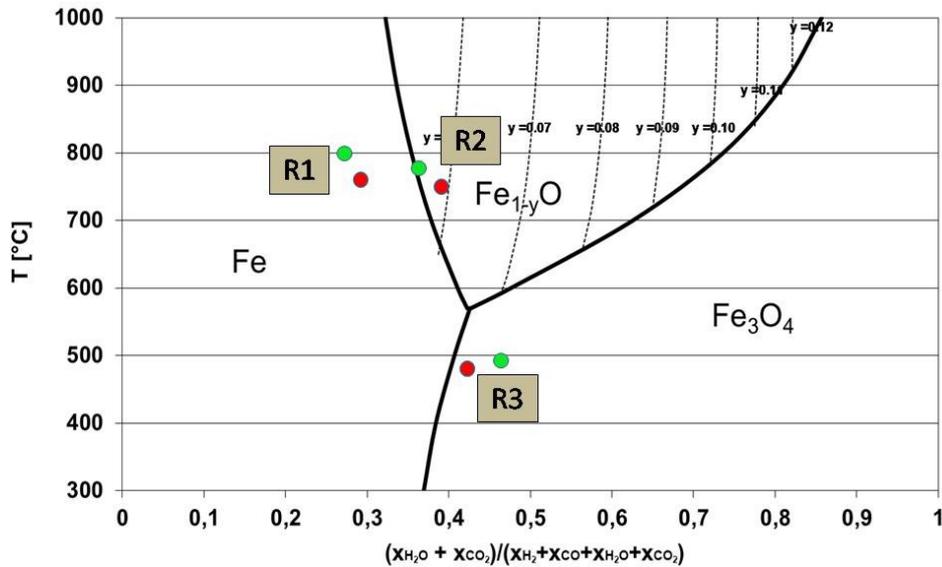


Abbildung 4-59: Betriebspunkte der WS 160 (rot) und aus der Literatur (grün)

Eine Fortsetzung der Forschung von Pawlik [66] wurde von Schuster [68] durchgeführt. Er wagt darüber hinaus einen Vergleich der Reduktion unter  $H_2$ -reicher mit  $CO$ -reicher Atmosphäre. Die Ergebnisse mit  $CO$ -Reduktionsgas wurden im weiteren Verlauf in Schuster [68] und Pawlik [69] diskutiert und durch Weiss [67] abgerundet.

Trotz etwas abweichender Prozessbedingungen (siehe Tabelle 4-XVII und Baur-Glaessner-Diagramm aus Abbildung 4-59) konnten die wesentlichen Aussagen durch den standardisierten WS 160- Versuch bestätigt werden.

- Limonit und Martit reduzieren bereits bei niedrigen Temperaturen (400 °C) im Magnetfeld vollständig zu Magnetit. Diese vollständige Umwandlung des limonitischen und des martitischen Gefüges wird durch die Ergebnisse aus Abbildung 4-64 bestätigt. Dieser aus Limonit und Martit entstandene Magnetit zeichnet sich durch eine poröse Struktur aus. In Abbildung 4-60 ist das Ergebnis der Reduktion von limonitisch-martitischem Erz zu feinporösen Magnetit links nach 60 min bei 500 °C [66] und rechts im R3 nach 30 min bei 480°C dargestellt.

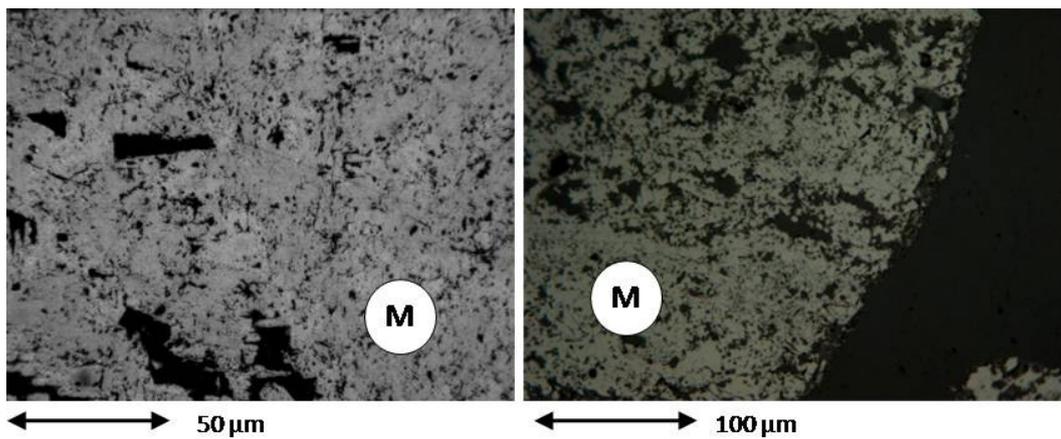


Abbildung 4-60: Gegenüberstellung von limonitischen-martitischen Erzen nach der Reduktion zu Magnetit [69]

- Limonit und Martit bilden in weiterer Folge im Wüstitstabilitätsfeld einen feinporigen Wüstit und schließlich im Eisenfeld feinporöse Eisenwölkchen [66]. Die Erze mit höherem Anteil an Limonit (RobeRiver, MarraMamba, Pilbara) zeigten ebenfalls diese feinverteilten Eisenflöckchen. Einen Vergleich der Eisenwölkchen zeigt Abbildung 4-61. Nach Schuster [28] führen diese feinporösen Strukturen zu immer zu höheren Endreduktionsraten nach R1.

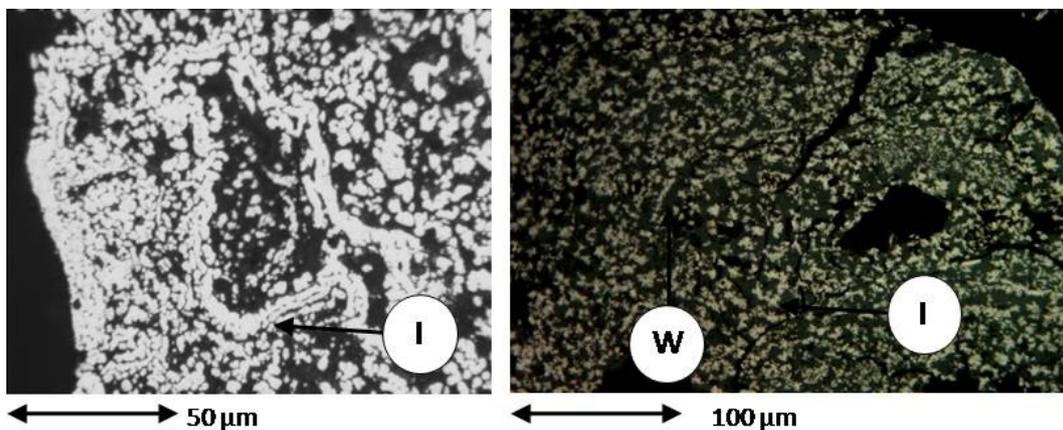


Abbildung 4-61: ursprüngliche Limonite nach der R1-Stufe

- Die Morphologieausbildung in der ersten Reduktionsstufe (R3) hat wesentlichen Einfluss auf die Reduktionsrate im R2 und R1. Entstehen im R3 poröse Strukturen führt dies im weiteren Verlauf zu feinporösen Eisenwölkchen [66]. Dichtere Bereiche nach der R3-Stufe zeigen geringere Reduktionsraten und Schalenbildung durch metallisches Eisen (vgl. Abbildung 4-64 bis Abbildung 4-66). Dieser

Unterschied ist auch in Abbildung 4-28 erkennbar. Dichte Hämatitpartikel führen zu dichten Folgestrukturen und schließlich dichten Eisenschalen [28,66].

- Nicht nur die Morphologieänderung während der Reduktion, sondern bereits die ursprüngliche Erzstruktur beeinflusst signifikant den Reduktionsverlauf und schließlich den Endreduktionsgrad.
- Die Porosität ist ein wesentlicher Indikator für die Reduzierbarkeit einer Phase [28].
- Dichte Strukturen hemmen die Reduktion und führen zu niedrigeren Endreduktionsgraden [28]. Dies ist beim standardisierten Versuch mit Kiruna-Erz erkennbar. Die Reduktionsrate ist geringer als in den anderen Versuchen. Dies lässt sich auf die Bildung von dichten Schalen zurückführen, diese hemmen die Reaktion (Kapitel 2.1) (siehe Abbildung 4-29). In Abbildung 4-62 sind dichte Wüstitsäume um einen dichten Magnetitkern dargestellt, wobei links mit einem H<sub>2</sub>-reichem Reduktionsgas gearbeitet wurde [70], rechts hingegen nach dem standardisierten Versuchsablauf mit CO-reichem Gas.

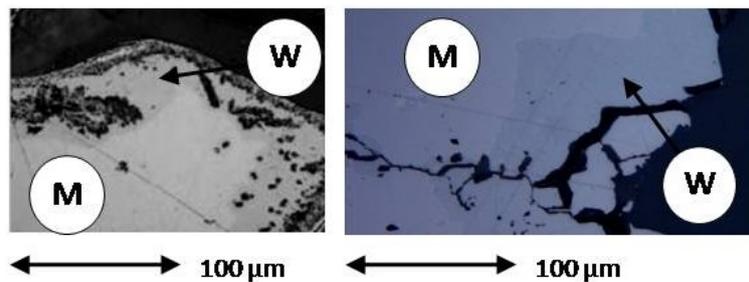


Abbildung 4-62: Vergleich der Wüstitbildung anhand der Schalenbildung [70]

- Laut Literatur [28,66,67] hat die morphologische Struktur bei CO-reichen Atmosphären unterschiedliche Einflüsse auf Endreduktionsgrad und Reduktionsrate als in H<sub>2</sub>-reichen Atmosphären. In den standardisierten Versuchen wurden Unterschiede zwischen den Atmosphären nicht untersucht.

Somit konnten die Ergebnisse aus der Literatur durch die standardisierten Versuche bestätigt und erweitert werden. Dennoch haben sich auch folgende Konflikte mit den aus der Literatur stammenden Argumenten ergeben:

- Bei den Phasenumwandlungen konnten keine lamellen- oder lattenartigen Strukturen entdeckt werden. In der Literatur (Jankowski [71]) wurde dies bei der Hämatit-Magnetit-Umwandlung an den Korngrenzen beobachtet. Dennoch muss beachtet werden, dass die Gaszusammensetzung nicht mit dem standardisierten Versuch vergleichbar ist.

- Bei der standardisierten Versuchsreihe zeigten sich bei dichten Partikeln (v.a. Kiruna) nach der R2-Phase Bereiche mit metallischen Eisen an der Magnetit-Wüstit-Phasengrenze und teilweise sogar im reinem Magnetit- oder Wüstitgebiet. In der Literatur finden sich jedoch keine Hinweise für das Formieren von metallischen Eisen in diesen Bereichen. Grund hierfür ist ein möglicher Wüstitzerfall zu Magnetit und Eisen aufgrund der thermodynamischen Instabilität unter 570 °C.

## 4.6 Diskussion der Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die Zusammenhänge zwischen den Versuchsergebnissen und den Ergebnissen der morphologischen Analyse erörtert. Weiters wird die Reduzierbarkeit der eingesetzten Erze verglichen.

Ein wichtiges Element zur Auswertung der Reduzierbarkeit ist der Gewichtsabbau, welcher proportional zum Abbau des Sauerstoffes aus dem Erz verläuft. Eine charakteristische Gewichtsabbaukurve des standardisierten Versuchs ist in Abbildung 4-63 dargestellt.

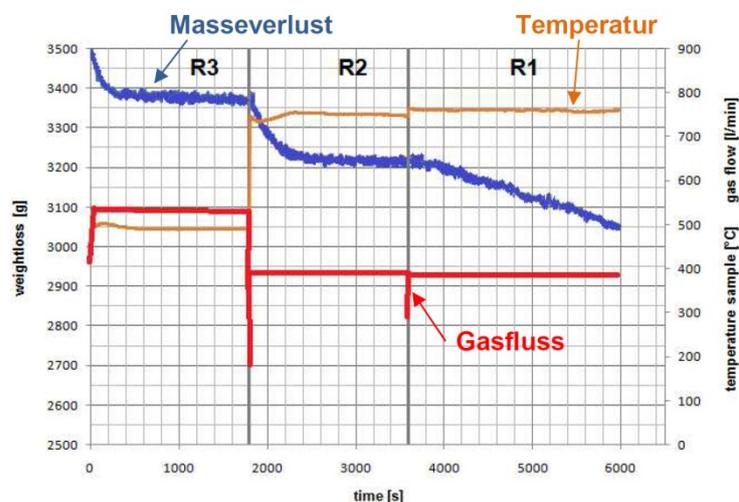


Abbildung 4-63: Gewichtsabbaukurve im standardisierten Versuch [36]

Ausgehend von diesen Abbaukurven kann mit Hilfe der Theorie aus Kapitel 2.1 eine Reduktionsgradkurve erstellt werden (vgl. Skorians [65,72]). Prinzipiell zeigten die Reduktionsgradkurven einen den morphologischen Bildern entsprechenden Verlauf. Die limonitischen und martitischen Erze zeigten steilere Steigungen des Reduktionsgrades als das magnetitische Erz.

Neben der Struktur des Erzes sind die Prozessbedingungen die ausschlaggebenden Parameter für die Entwicklung des Eisenerzes. Im standardisierten Versuch sind die Faktoren Leerrohrgeschwindigkeit, Gaszusammensetzung und Temperatur an den industriellen FINEX®-Prozess angepasst. Dadurch, dass auf die unterschiedlichen Eisenerze dieselben Bedingungen gewirkt haben, können die Ergebnisse der einzelnen Reduktionsstufen direkt miteinander verglichen werden. Die Prozessparameter sind aus Kapitel 2.3 bekannt.

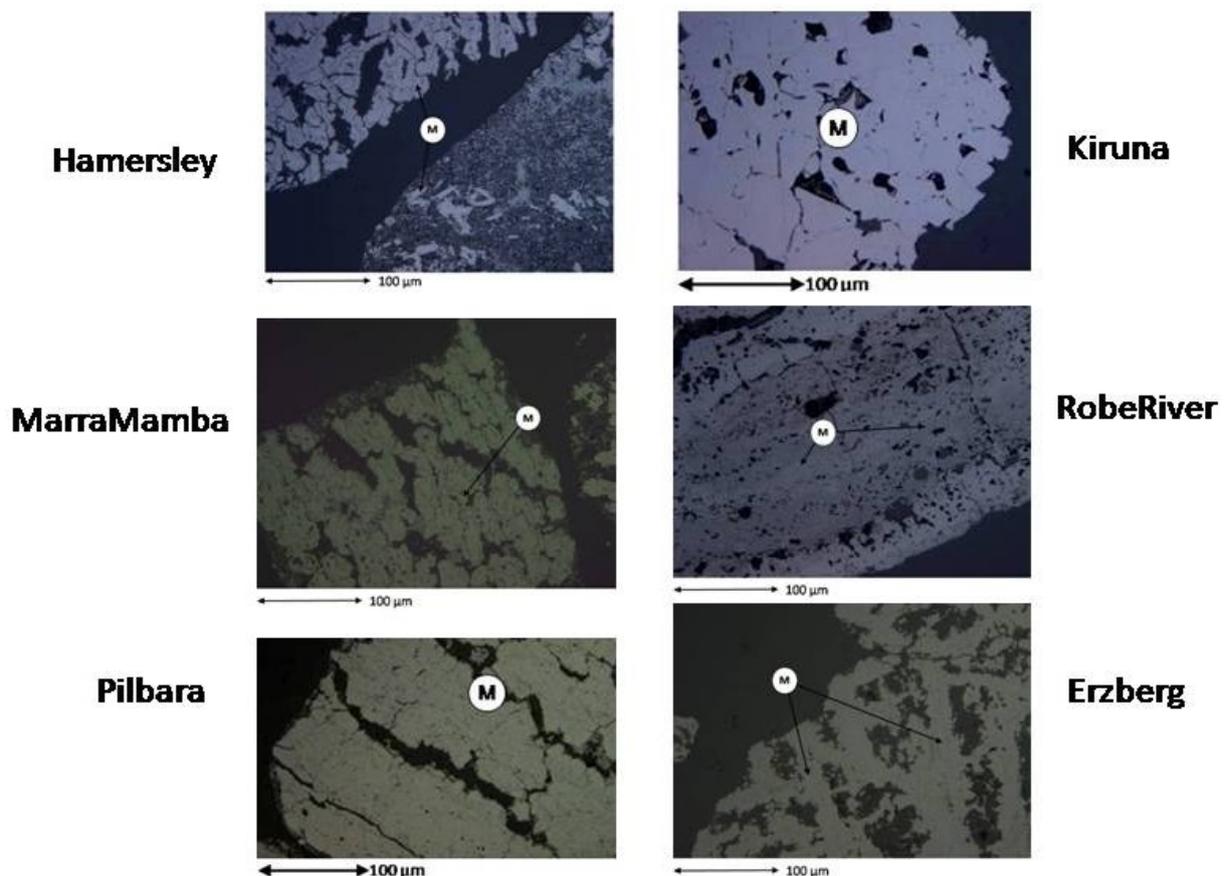


Abbildung 4-64: Zusammenfassung der untersuchten Erze nach R3

Nach der R3-Stufe zeigen alle Erze ein magnetitisches Gefüge, wobei das Kiruna-Erz als einziges Erz ein magnetitisches Roherzgefüge besitzt. Die Porositäten der entstandenen Magnetite unterscheiden sich wesentlich voneinander. So sind ursprünglich limonitische Phasen zu einem feinporösen Magnetit umgewandelt, dichte und grobe Hämatite (v.a. Hamersley) hingegen besaßen noch vereinzelte von dichten Magnetit umschlossene Hämatitkerne. Die Ausgangsstruktur war also in allen Erzen noch eindeutig erkennbar (vgl. Abbildung 4-64).

Nach der R2- Stufe zeigen alle Erze eine vollkommene Umwandlung zum Wüstit. Die einzige Ausnahme bildet das Kiruna-Erz. Hier hat sich eine dichte Wüstitschale um einen Magnetitkern gebildet. Je nach ursprünglicher Struktur entwickeln sich Wüstite mit unterschiedlicher Porosität.

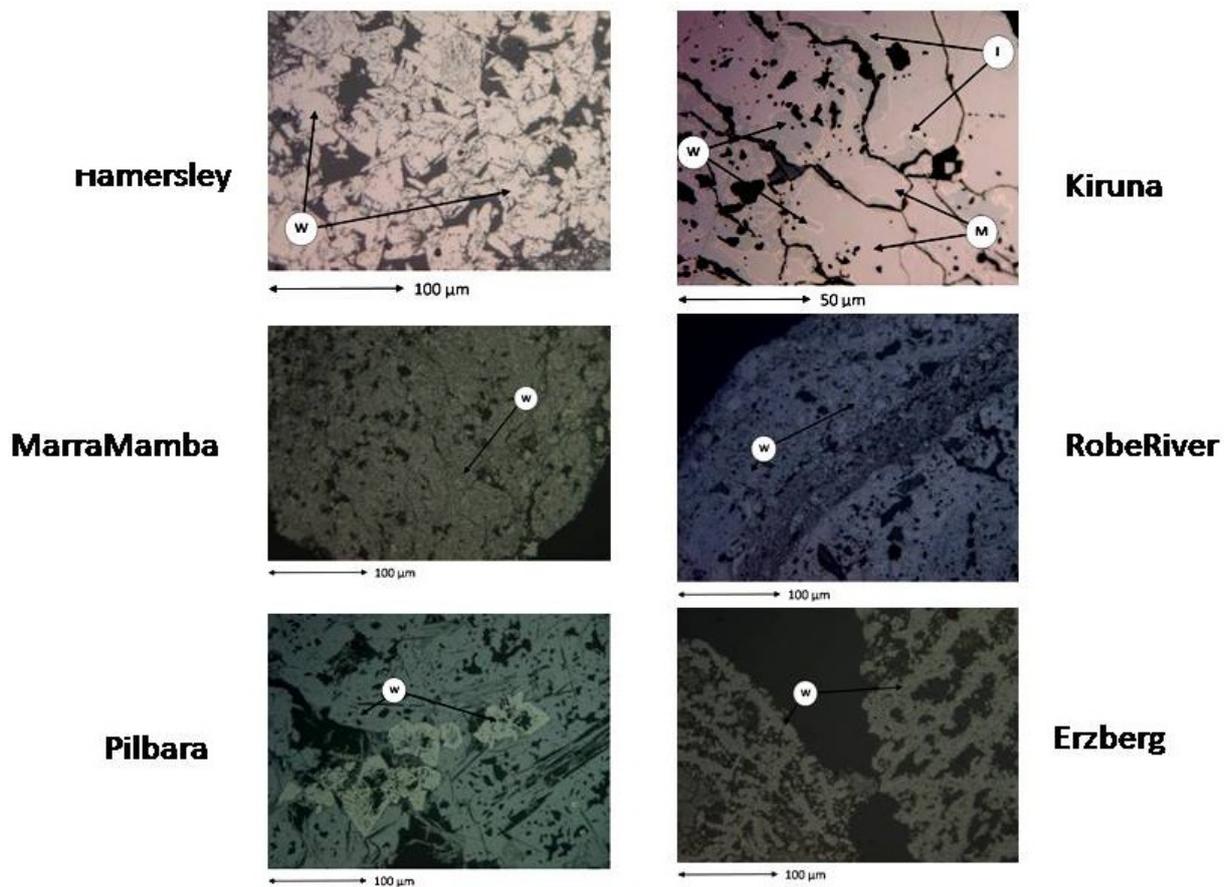


Abbildung 4-65: Zusammenfassung der untersuchten Erze nach R2

In Abbildung 4-66 sind die untersuchten Erze nach 40 min in der R1- Stufe dargestellt.

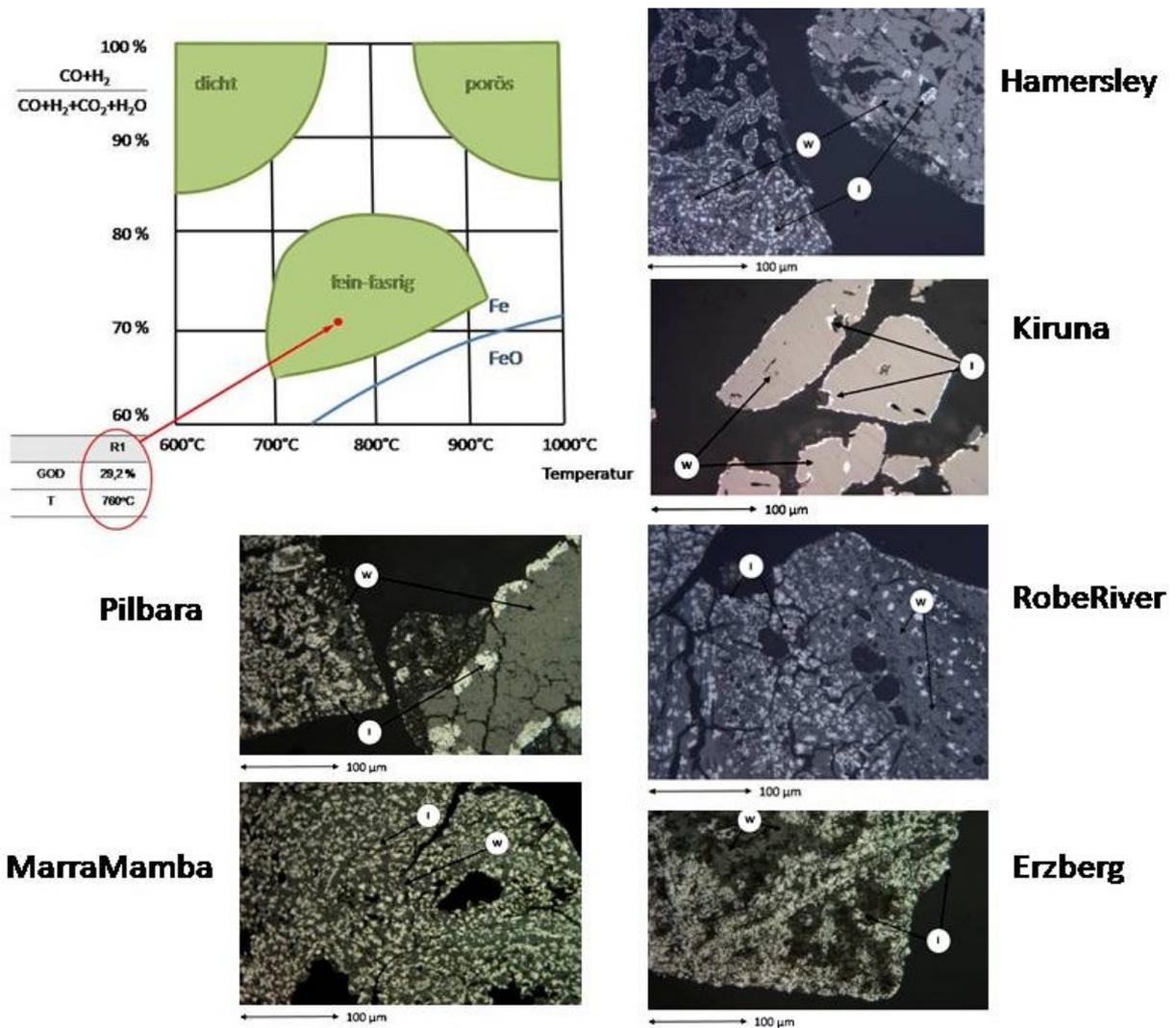


Abbildung 4-66: Unterschiedliche Ausbildungen der Eisenkeime nach R1 [73]

Im Gegensatz zu den Phasen R3 und R2 wird laut Reduktionsgradkurve das thermodynamische Gleichgewicht im R1 nicht erreicht, die Kurve zeigt noch keinen waagrechten Verlauf. Dadurch ist in Abhängigkeit von der Morphologie nur ein Teil der Matrix zu Eisen umgewandelt. Eine genaue Aussage über den Reduktionsgrad ist mit Hilfe der lichtmikroskopischen Aufnahmen nicht möglich. Dennoch kann mit Hilfe von Phasenanteilstabellen [42] der Anteil an Eisen ungefähr bewertet werden. Betrachtet man die aufgrund des Reduktionsgrades ermittelten Phasenanteile in Abbildung 4-67, so können die Ergebnisse aus den Reduktionsgradkurven verifiziert werden. Der Gewichtsabbau und der Anteil an metallischen Eisen, welches unter dem Lichtmikroskop bestimmt worden ist, stimmen überein, der Reduktionsgrad aus der chemischen Analyse weicht bei einigen Erzen etwas ab, was durch Reoxidationsvorgänge bzw. eventueller chemischer Fehlanalyse interpretiert werden kann.

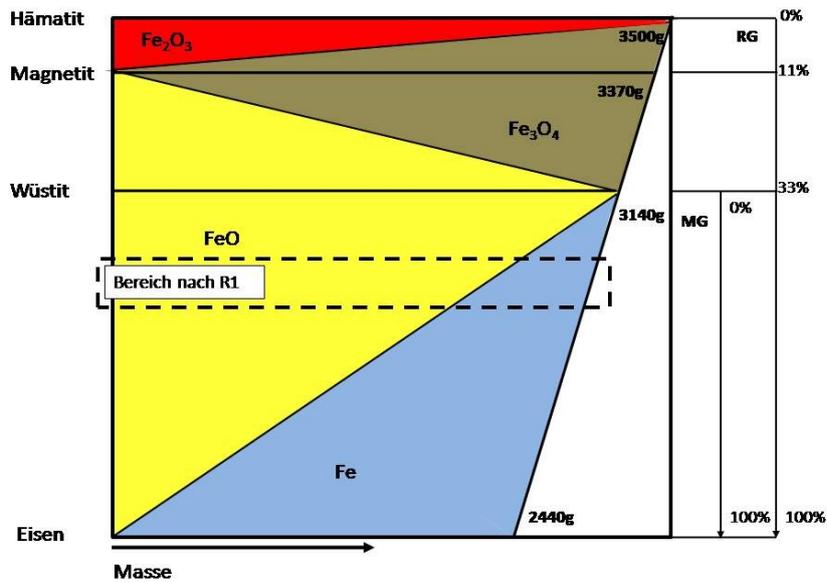


Abbildung 4-67: Phasenanteile während der Reduktion und der nach dem R1 erreichten Metallisierung

Somit sind die mikroskopischen Aufnahmen der Teilproben ein wesentlicher Indikator für die Bewertung des standardisierten Versuchs. Stellt man die untersuchten Erze gegenüber und vergleicht man sie mit den Ergebnissen aus der Literatur (Kapitel 4.5.) können folgende wichtige Aussagen über die Reduktion von Eisenerzen geschlossen werden.

Da alle Erze denselben Prozessbedingungen ausgesetzt waren, kann der unterschiedliche Reduktionsgradverlauf und die unterschiedliche Metallisierung nach der letzten Stufe auf die ursprünglichen morphologischen Strukturen und deren Änderungen während der einzelnen Stufen zurückgeführt werden. Die morphologische Struktur ist abhängig von den Prozessbedingungen (Abbildung 4-68).

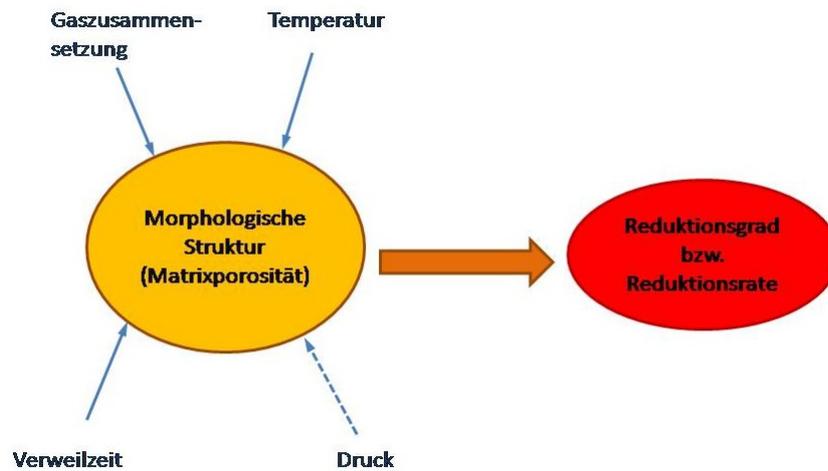


Abbildung 4-68: wesentliche Zusammenhänge bei der Eisenerzreduktion

Damit gilt die Aussage von Schuster [28] als grundlegend:

*“The morphology and texture of the raw iron ore and the generated structures during reduction influence the reduction degree significantly.”*

Betrachtet man Annahmen aus der Theorie kann diese Aussage auf den Modellen des porösen und dichten Partikels aufgebaut werden. Nach Chatterjee [17] sind gerade jene beiden Grenzformen eines Feststoffes ausschlaggebend für den Fortschritt der chemischen Reaktion. Alle betrachteten Erze zeigten ein Verhalten, welches als Mischform dieser beiden Grenzformen interpretiert werden kann. Die untersuchten limonitischen Erzstrukturen zeigten einen größeren Fortschritt in der Reduktion und können durch ein poröses Partikel beschrieben werden. Dagegen zeigt der dichte Magnetit bzw. dichte hämatitische Strukturen eine Schalenbildung, welche dem Modell des dichten Teilchens entspricht.

## 5 Zusammenfassung

Die vorliegende Masterarbeit befasst sich mit der Evolution von Eisenerzphasen während der Reduktion in einem Wirbelschichtreaktor. Motivation der Arbeit war die Installation eines Probenahmesystems an der Wirbelschichtretorte am Lehrstuhl für Metallurgie. Mithilfe dieses Systems ist es möglich, eine Teilprobe aus dem Wirbelbett zu entnehmen und im weiteren Verlauf chemisch und morphologisch am Lichtmikroskop zu analysieren. Nach der erfolgreichen Installation wurde eine standardisierte Methodik festgelegt, um eine repräsentative Teilprobeentnahme gewährleisten zu können. Diese Systematik wurde darauf in der bestehenden Systematik des Standardversuchs WS 160 (siehe Anhang A) integriert. Darauf folgte die morphologische Untersuchung der Erze und ihrer Entwicklung während der Reduktion am Lichtmikroskop. Es wurden sechs unterschiedliche Eisenerze dem Standardversuch unterzogen. Die morphologische Untersuchung besteht daher aus einer Roherzprobe, den entnommenen Proben während des Versuches und einer Probe aus dem Bettmaterial nach dem Versuch. Diese morphologische Studie sollte sowohl die Ergebnisse aus chemischer Analyse und Gewichtsabbaukurven verifizieren, als auch generelle Aussagen über den Strukturwandel während der Reduktion zulassen. Grundsätzlich lässt sich die Evolution der Eisenerzbestandteilen nach Abbildung 5-1 beschreiben, dies stimmt mit den beobachteten Phasenänderungen überein.

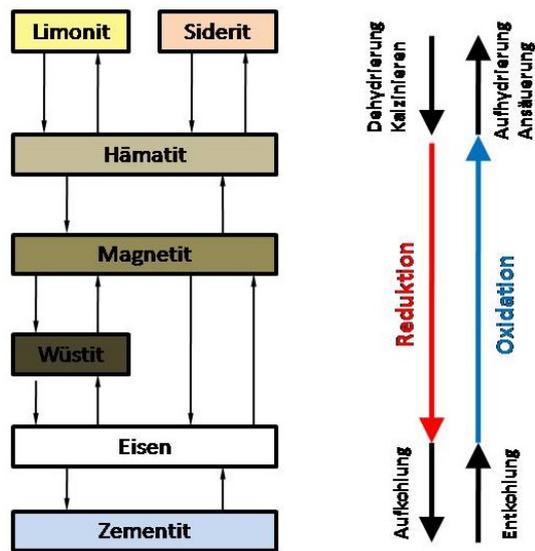


Abbildung 5-1: Entwicklung der Eisenerze während Reduktions- und Oxidationsvorgängen

Bei den gewählten Eisenerzen wurden vier limonitische (teilweise martitische) Erze (RobeRiver, Erzberg, MarraMamba, Pilbara), ein hämatitisches Erz (Hamersley) und ein magnetitisches Erz (Kiruna) gewählt. Die Entwicklung jedes einzelnen Erzes ist Tabelle 5-I zusammengefasst.

Tabelle 5-I: Zusammenfassung der Eisenerzevolution

	Roherz	R3	R2	R1
<b>Hamersley</b>	fein- bis grob-kristalliner Hämatit; Martit	dichter bis poröser Magnetit	dichter bis poröser Wüstit	nicht flächendeckende Fe-Keime in Wüstit-Matrix
<b>Kiruna</b>	dichter Magnetit	dichter Magnetit	dichte Wüstit-Saum um Magnetit-Kern	dichte Fe-Schalen um dichten Wüstit-Kern
<b>RobeRiver</b>	feinporiger Limonit	feinporiger Magnetit	feinporiger Wüstit	feine Fe-Wölkchen in Wüstit-Matrix
<b>Erzberg</b>	Karbonatgitter aus Limonit und Hämatit; vereinzelt Siderit	feinporiger Magnetit	sehr feinporiger Wüstit	feine Fe- Wölkchen in Wüstit-Matrix
<b>MarraMamba</b>	sehr viel feinporiger Martit; viel Limonit	feinporiger Magnetit	sehr feinporiger Wüstit	sehr feine Fe-Wölkchen in Wüstit-Matrix
<b>Pilbara</b>	sehr viel poröser Limonit; viel Martit	feinporiger Magnetit	sehr feinporiger Wüstit	sehr feine Fe-Wölkchen in Wüstit-Matrix

Ausgehend von den am Lichtmikroskop aufgenommenen Bildern, den chemischen Analysen und den Reduktionsgradkurven wurde eine Interpretation der Ergebnisse und ein Vergleich mit Ergebnissen aus der Literatur erstellt. Gleicht man alle Erze untereinander ab, kann man einen Trend in punkto Reduzierbarkeit erkennen. Von links (L) nach rechts (M) nimmt diese ab.

Limonit → Martit → poröser Hämatit → dichter Hämatit → Magnetit

Besonders im hämatitischen Hamersley-Erz erkennt man die unterschiedlichen Reduktionsgeschwindigkeiten von diversen Eisenerzphasen (siehe Abbildung 5-2). Die limonitischen Strukturen im Roherz (Links) wandeln nach der Stufe R2 (Mitte) in der letzten Stufe (Rechts) zu Eisen um, dagegen sind dichte Hämatite (v.a. MPH) in ihrer Reduzierbarkeit gehemmt.

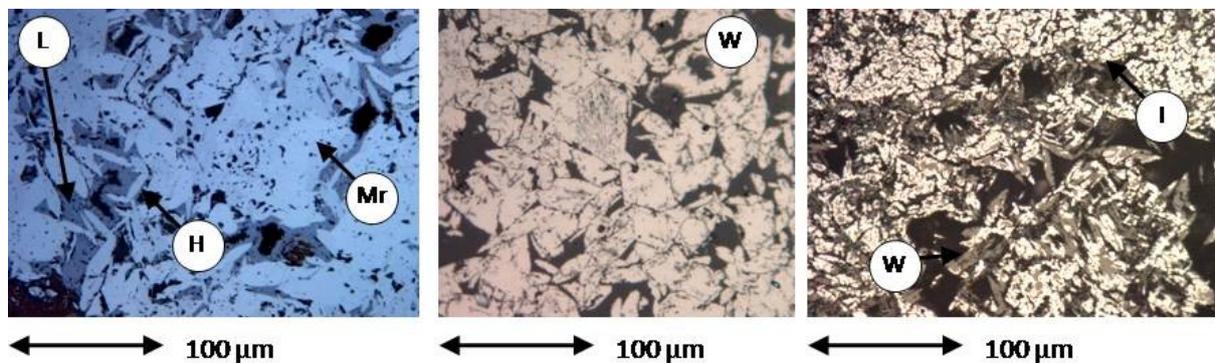


Abbildung 5-2: Unterschiedliche Reduktion von unterschiedlichen Ausgangsstrukturen (Hamersley)

Vergleicht man diese Strukturen mit der Theorie, zeigen gut reduzierbare Phasen ein Verhalten wie poröse Partikel. In Abbildung 5-3 ist rechts die fein verteilte Ausbildung der Eisenphase im porösen Partikel für die gut reduzierbaren limonitischen Erze (MarraMamba, Pilbara) dargestellt. Das Modell aus der Theorie [17] stimmt mit der Praxis überein. Bei diesem Modell kann nur die R1-Stufe aufgrund des nicht erreichten thermodynamischen Gleichgewichts herangezogen werden, indirekt zeigen aber auch die anderen Stufen durch die vollständige Umsetzung zu Magnetit bzw. Wüstit im porösen Partikel eine bessere Reduzierbarkeit. Im Gegensatz dazu stehen dichte Partikel (v.a. Kiruna-Erz in Abbildung 5-3 links). Sie bilden charakteristische Schalen aus. Diese Schalen waren sowohl als Wüstitsäume nach der R2- Stufe, als auch als Fe-Schalen nach der R1- Stufe ausgebildet. Auch dichte Partikel im hämatitischen Hamersley-Erz zeigen Schalenbildung. Die Reduzierbarkeit von dichten Eisenerzphasen ist dementsprechend schlecht.

Alle Eisenerzformen können in Abhängigkeit der Oxidphasen als Mischform zwischen den beiden Grenzformen- poröses und dichtes Partikel- betrachtet werden.

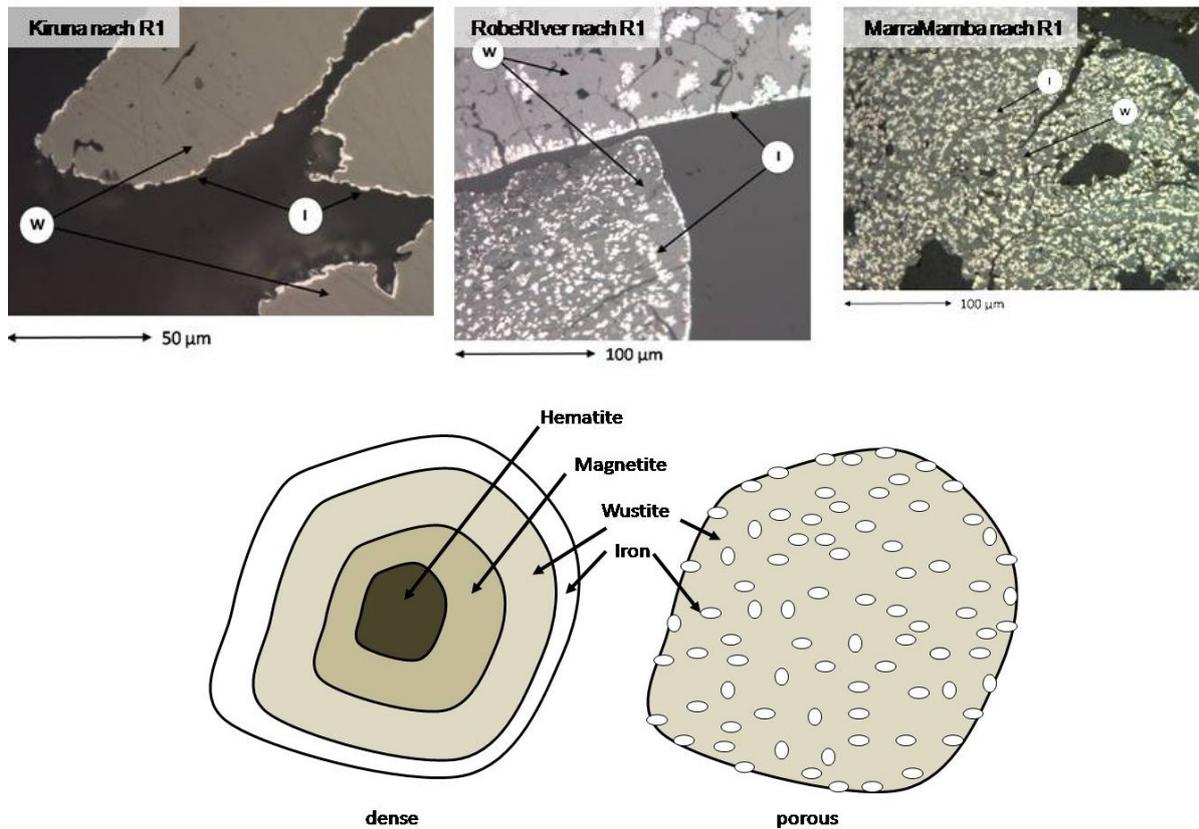


Abbildung 5-3: Vergleich von porösen und dichten Partikeln nach R1

Damit kann als generelle Aussage behauptet werden:

*Die Morphologie und Struktur der Roherzphasen und der während der Reduktion entstehenden Phasen haben einen signifikanten Einfluss auf den Reduktionsgrad und die Reduktionsrate. Durch richtige Wahl des Roherzes und der Variation der entstehenden Eisenerzstrukturen über unterschiedliche Temperaturen, Gaszusammensetzungen, etc. kann eine optimale Reduktion erreicht werden.*

---

## Literaturverzeichnis

- [1] Kumar, M., S. K. Patel: Assessment of reduction behaviour of hematite iron ore pellets in coal fines for application in sponge ironmaking, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 30 (2009), 3, 240-259.
- [2] Steel Statistical Yearbook, Worldsteel Association, Brüssel (2010).
- [3] Stahl in Zahlen, VDEh & Wirtschaftsvereinigung Stahl, Düsseldorf, [http://www.stahl-online.de/Deutsch/Linke\\_Navigation/Stahl\\_in\\_Zahlen/index.php?highmain=4&highsub=0&highsubsub=0](http://www.stahl-online.de/Deutsch/Linke_Navigation/Stahl_in_Zahlen/index.php?highmain=4&highsub=0&highsubsub=0), abgerufen am 04.05.2012, (2012).
- [4] Hofbauer, H., F. Winter, A. Habermann, W. Steinbach, C. Stingland, A. Thurnhofer: Grundsatzuntersuchung zur Wirbelschichtreduktion von Feinerzen, Institut für Verfahrenstechnik, Brennstofftechnik und Umwelttechnik, TU Wien (2001).
- [5] Gudenau, H.W.: Eisenhüttenmännische Verfahrenstechnik - Vom Erz zum Stahl, Druck- & Verlagshaus MAINZ GmbH, Aachen, Germany, 1989.
- [6] Bogdandy, L. v., H. Engell: *The Reduction of Iron Ores*, Stahleisen, Düsseldorf, 1971.
- [7] Weiss, B.: Kinetics of iron fines reduction under fluidized bed conditions at elevated pressures, Institut für Verfahrenstechnik, Brennstofftechnik und Umwelttechnik, TU Wien (2008).
- [8] Babich, A., D. Senk, H.W. Gudenau, K. Mavrommatis: *Ironmaking*, Wissenschaftsverlag Mainz, Aachen, 2008.
- [9] Habermann, A.: Kinetik der Eisenerzreduktion in der Wirbelschicht, Institut für Verfahrenstechnik, Brennstofftechnik und Umwelttechnik, TU Wien (2001).

- [10] Feinman, J.: Direct Reduced Iron- Technology and Economics of Production and Use (1999).
- [11] Schwertmann, U.: The iron oxides- structure, properties, reactions, occurrences and uses (2003).
- [12] Greenwood, N.N.: Chemistry of the elements (1997).
- [13] Wells, A.F.: Structural Inorganic Chemistry (1984).
- [14] Boswell, P. F., R. Blanchard: Cellular structure in limonite, Economic Geology 24 (1929), 8, 791-796.
- [15] Schneiderhöhn, H., P. Ramdohr: Lehrbuch der Erzmikroskopie 2, (1931) 713.
- [16] Wang, J., T. Sakakura, N. Ishizaki and H. Eba: Structural evolution of FeCO<sub>3</sub> through decarbonation at elevated temperatures, Materials Science and Engineering 18 (2011).
- [17] Chatterjee, A.: Beyond the Blast Furnace (1994) 236.
- [18] Diepschlag, E.: Die Reduktion von Eisenerz unter Anwendung höherer Drücke, Archiv für das Eisenhüttenwesen 1936, 5, 179.
- [19] Tenebaum, M.: Reduction of iron ores under pressure by hydrogen, Transactions of the american institute of mining and metallurgy (1939), 135, 59.
- [20] Gudenau, H.W., W. Dahland, M. Bergmann: Untersuchungen über den Einfluss von Gasdruck und Gasdruckwechsel bei der Reduktion von Eisenoxiden, Institut für Eisenhüttenkunde, RWTH Aachen.
- [21] Weiss, B.: Empirical reduction diagrams for reduction of iron ores with H<sub>2</sub> and CO gas mixtures considering non-stoichiometries of oxide phases, Ironmaking & Steelmaking 36 (2009), 3, 212-216.
- [22] Steinbach, W.: Reduktionskinetik von Feinerzen in der Wirbelschicht, Institut für Verfahrenstechnik, Brennstofftechnik und Umwelttechnik, TU Wien (1999).
- [23] Bogdandy, L.v., H. Engell: Die Reduktion Der Eisenerze: Wissenschaftliche Grundlagen und technische Durchführung, Verl. Stahleisen, Düsseldorf, 1967.
- [24] Gudenau H.W.: Direktreduktion, Institut für Eisenhüttenkunde, Metallurgie von Eisen und Stahl der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Aachen, 1997.
- [25] Habermann, A., *et al*: An experimental study on the kinetics of fluidized bed iron ore reduction, ISIJ International (Japan) 40 (2000), 10, 935-942.
- [26] Feilmayr, C., *et al*: Reduction Behavior of Hematite to Magnetite under Fluidized Bed Conditions, ISIJ International 44 (2004), 7, 1125-1133.
- [27] Schuster S., C. Pawlik, F. Winter, H. Mali, H. Fischer, J. L. Schenk.: Reduction Kinetics of Coarse Hematite Iron Ore in Fluidized Bed Reactors at Elevated Pressures, (2006).

- [28] Schuster S., C. Pawlik, F. Winter, H. Mali, H. Fischer and J. L. Schenk. Reduction of Iron Ores with CO-rich and H<sub>2</sub>-rich Gases: A Detailed Evaluation for Industrial Fluidized Bed Processes, (2006) 297-307.
- [29] Edström, J. O.: The Mechanism of Reduction of Iron Oxides, Journal of the Iron and Steel Institute (1953), 289-304.
- [30] Ellersdorfer, M.: Übungsskriptum zu Mechanischer Verfahrenstechnik (2010).
- [31] Molerus, O.: Fluid-Feststoff-Strömungen- Strömungsverhalten feststoffbeladener Fluide und kohäsiver Schüttgüter, Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg; New York, (1982).
- [32] Lehner, M.: Vorlesungsskriptum zu Mechanische Verfahrenstechnik, Institut für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes, MU Leoben (2010), 280.
- [33] Schwister, K.: Taschenbuch der Verfahrenstechnik (2007) 664.
- [34] Szekely, J., J.W. Evans, H.Y. Sohn: Gas-Solid Reactions, Academic Press, New York, 1976.
- [35] Reh, L.: Vorlesungsskriptum zu Mechanische Verfahrenstechnik I, Institut für Verfahrenstechnik, ETH Zürich (1998) .
- [36] Pichler, A.: Beitrag zur Entwicklung einer standardisierten Methodik für die Bewertung der Reduktion von Feinerzen, Lehrstuhl für Metallurgie, MU Leoben (2011) .
- [37] Johnson, W.M., J.A. Maxwell: Rock and Mineral Analysis (1981) 489.
- [38] Schwedt, G.: Taschenatlas der Analytik (1996) 240.
- [39] Kinson, K., J. E. Dickeson: The determination of metallic iron, nickel and cobalt in reduces ores and oxides, Anal. Chim. Acta 41 (1968), 107.
- [40] DIN-Taschenbuch 133 / Körnungen- Normen über Siebböden und Kornmessung, (1980).
- [41] Stolzenberger-Ramirez, A.: Siebkurve- [www.geodz.com/deu/d/Kennkorngr%C3%B6sse](http://www.geodz.com/deu/d/Kennkorngr%C3%B6sse) abgerufen am 30.11.2011 (2010) .
- [42] Vachromeev, S.A.: Erzmikroskopie (1954) 240.
- [43] Mali, H.: Evolution of minerals and structures in the Fior, Finmet and Finex processes (2011)- *unveröffentlicht*.
- [44] metallurgy.ac.at, abgerufen am 30.11.2011
- [45] Verein Deutscher Eisenhüttenleute: Stahlfibel (2002) 177.
- [46] Hismelt Sustainable Development Report (2007).
- [47] Burke P. D., S. Gull.: Hismelt - The Alternative Ironmaking Technology Smelting Reduction for Ironmaking, (2002).

- [48] Furukawa, T.: 5000 Daily Tons of Direct Iron-Ore Smelting by 2000, *New Steel* 10 (1994), 11, 36-38.
- [49] Schenk, J. L.: Vorlesungsskriptum zu spezieller metallurgischer Prozesstechnik, Lehrstuhl für Metallurgie, MU Leoben (2011).
- [50] Schenk, J. L.: Recent status of fluidized bed technologies for producing iron input material for steelmaking, *Particuology* 9 (2011), 14-23.
- [51] Thaler, C., *et al*: Integration of the Blast Furnace Route and the FINEX®-Process for Low CO<sub>2</sub> Hot Metal Production, *Steel research international* 83 (2012), 2, 181-188.
- [52] Gudenau, H. W., M. Hirsch, H. Denecke, R. Degel: Direktreduktion von Feinerzen in der Wirbelschicht mit wasserstoffreichem Gas, *Stahl und Eisen* 117 (1997), 4, 91-99.
- [53] Gojic, M., S. Kozuh: Development of Direct Reduction Processes and Smelting Reduction Processes for the Steel Production, *Kemija u Industriji* 55 (2006), 1, 1-10.
- [54] Direktreduktion von Eisenerz, Verlag Stahleisen, 4.ed., Düsseldorf (1976) .
- [55] Hamilton, E. G., B. O. Holland: The Direct Reduction of Iron Ores 1962-1967.
- [56] Weiss, B.: Charakterisierung der Reaktionskinetik von Hämatit mit H<sub>2</sub>-reichen Gasgemischen bei hohem Druck, Institut für Verfahrenstechnik, Brennstofftechnik und Umwelttechnik, TU Wien (2006).
- [57] Usachev, A. B., V. A. Romenets, V. E. Lekherzak: Modern Processes for the coke-less Production of Iron, *Metallurgist* 46 (2002), 117-130.
- [58] Sherwood, W.L.: Direct Iron- and Steelmaking (2003).
- [59] Lockwood Greene Technologies: Ironmaking Process Alternative Screening Study - Volume I: Summary Report (2000).
- [60] Schmidt, L., M. Skorianz, M.B. Hanel, J.L. Schenk: The Optimization of Fluidized Bed Reducing Reactor and Technology for the Use of Ultra Fine Ores for FINEX® Process - Interim Report (2012).
- [61] Stahlinstitut VDEh: Jahrbuch Stahl 2006/1 (2005) 571.
- [62] Brown T. J., A. S. Walters: World Mineral Production, British Geological Survey (2012).
- [63] BörseGo AG: GodModeTrader - Rohstoffe, <http://www.godmode-trader.de/rohstoffe/weltkarte> abgerufen am 23.03.2012 (2002).
- [64] Hochleitner, R.: GU-Kompass- Mineralien, 7.Auflage ed., Graefe & Unzer (1999).
- [65] Skorianz M., H. Mali, J. L. Schenk, J. F. Plaul, M. B. Hanel, A. Pichler: Mineralogical and structural evolution of iron ore fines reduced in a lab scale fluidized bed reactor, (2012).
- [66] Pawlik C., N. Eder, A. Thurnhofer, et al.: Characterization of the Reduction of Iron Ore Fines with CO-rich Gases under Pressurized Fluidized Bed Conditions, (2005).

[67] Weiss B., J. Sturn, S. Schuster, F. Winter, J. L. Schenk.: Comparisation of the Reduction Kinetics of Hematite with CO-rich and H<sub>2</sub>-rich Gases at Elevated Pressures, (2007)

[68] Schuster, S., *et al*: Die Direktreduktion von Feinerzen in Druckwirbelschichtreaktoren: Experimentelle Untersuchung und morphologische Betrachtung zur Übertragung auf industrielle Prozesse, Berg und Hüttenmännisches Monatsheft 151 (2006), 11, 462-468.

[69] Pawlik, C., *et al*: Reduction of Iron Ore Fines with CO-rich Gases under Pressurized Fluidized Bed Conditions, ISIJ International 47 (2007), 2, 217-225.

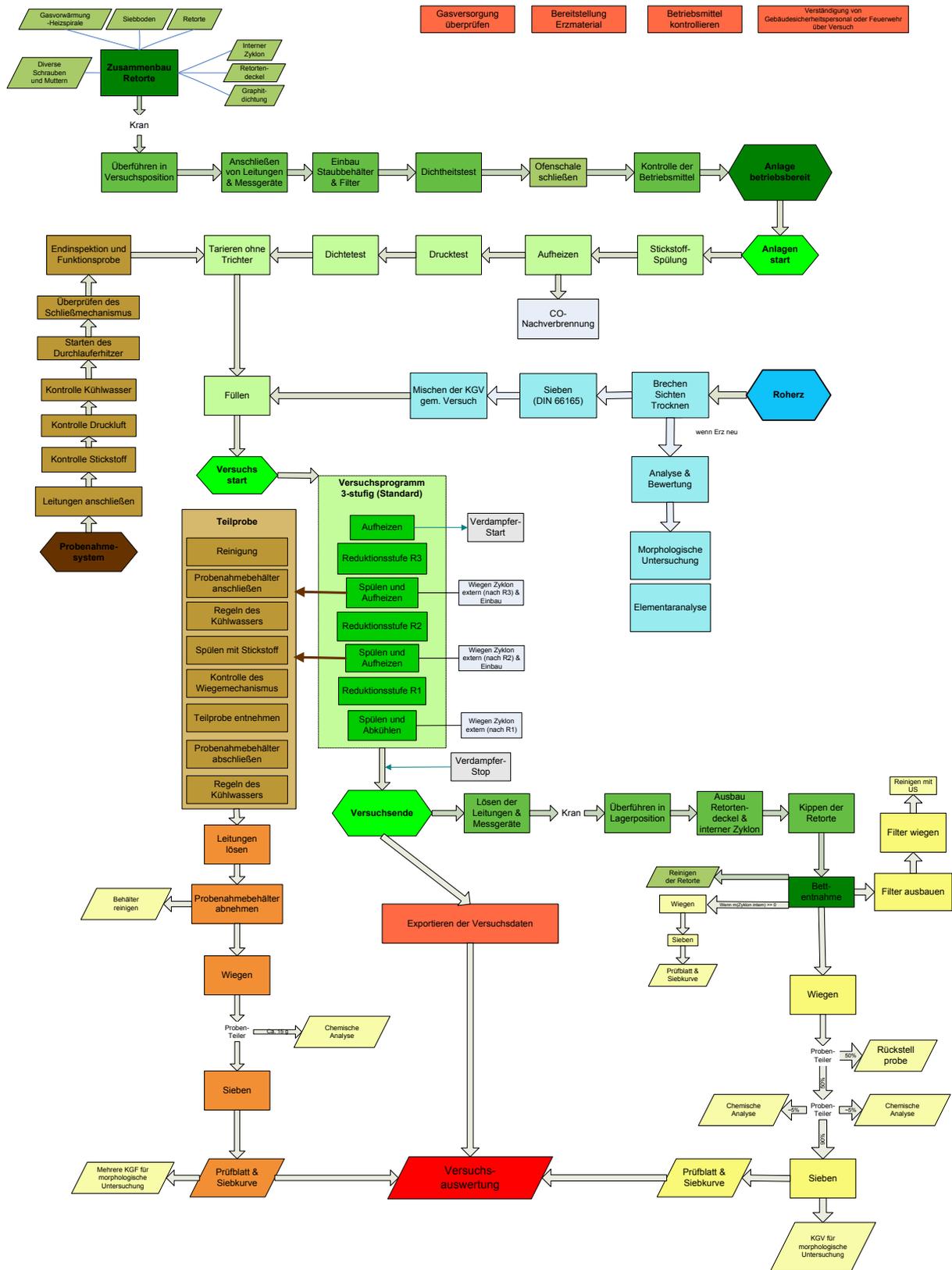
[70] Weiss, B., *et al*: Structural and morphological changes during reduction of hematite to magnetite and wustite in hydrogen rich reduction gases under fluidised bed conditions, Ironmaking & Steelmaking Vol. 38 (2011), 1, 65-73.

[71] Janowski, J., M. Wyderko-Delekta, A. Sadowski, J. Delekta: Morphology of hematite to magnetite reduction zone, Steel Research 66 (1995), 4, 136.

[72] Skorianz M., H. Mali, J. F. Plaul, J. L. Schenk, C. Thaler: Classification of fine ores regarding their reducibility with tests in a lab scale fluidized bed reactor and petrographical analysis, AISTech 2012, May 7th-10th, (2012) .

[73] Gudenau, H. W., J. Fang, T. Hirata, U. Gebel: Fluidized Bed Reduction as the Prestep of Smelting Reduction, Steel Res. 60 (1989), 3-4, 138-144.

## **A Systematik des Standardversuchs - flowsheet**



## Curriculum Vitae

Pichler Anton  
01.08.1988 / Melk

---



### Schulische Laufbahn:

1994-1998	VS Artstetten
1998-2002	HS Pöggstall
2002-2006	STG Melk – naturwissenschaftliches ORG
2007-2011	Bachelorstudium Metallurgie
2011-2012	Masterstudium Metallurgie – Schwerpunkt Eisen- und Stahlmetallurgie / Industriewirtschaft

---

### Berufliche Laufbahn:

Aug. 2003	IQ-Möbel GesmbH
Juli 2004	IQ-Möbel GesmbH
Juli 2005	IQ-Möbel GesmbH
Aug.-Sept. 2006	Stora Enso Timber AG – Grovön/SWE
Okt.-Dez. 2006	Xella Porenbeton GesmbH
Jän.-Juni 2007	Präsenzdienst- Pionierbataillon 3 in Melk
Juli-Sept. 2007	Xella Porenbeton GesmbH
Aug.-Sept. 2008	Neuman Aluminium GesmbH
Juli 2009	Neuman Aluminium GesmbH
Aug.-Sept. 2009	Hüttenwerke Krupp Mannesmann – Duisburg/GER
Juli-Sept. 2010	Neuman Aluminium GesmbH
Aug.-Sept. 2011	Voestalpine Stahl Linz GesmbH
seit Dez. 2010	Lehrstuhl für Metallurgie- Montanuniversität Leoben

---

### Veröffentlichungen:

Analyse- und Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der Eigenschaften von Hüttenkoks für moderne Hochöfen. Lehrstuhl für Metallurgie, Bakk., 2010

Beitrag zur Entwicklung einer standardisierten Methodik für die Bewertung der Reduktion von Feinerzen. Lehrstuhl für Metallurgie, Montanuniversität Leoben, Bakk., 2011