

Die reduzierende Kalzinierung ausgewählter Kornklassen eines eisen- karbonathaltigen Erzes

Bernhard Ottitsch, BSc.

Graz, Mai 2016

Bernhard Ottitsch, BSc.

Die reduzierende Kalzinierung ausgewählter Kornklassen eines eisenkarbonathaltigen Erzes

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Diplom-Ingenieur

in

Verfahrenstechnik

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer:

Univ.-Prof. Dr.techn Dip.-Ing. Matthäus Siebenhofer

Dipl.-Ing. Georg Baldauf-Sommerbauer, BSc.

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Graz, Juni 2016

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle an alle, die mich in meinem bisherigen Leben, in der Schule und in meinem Studium unterstützt haben, bedanken. Besonderer Dank gilt hier meinen Eltern Guido und Margit, ohne die alles nicht möglich wäre. Meinen Großeltern Maria, Willi und Herta die mich immer unterstützten. Meinem verstorbenen Großvater Hieronymus, welcher mir den Stellenwert von Bildung und Musik zeigte. Meinem Bruder Georg, der immer auf mich geachtet hat. Meiner Freundin Lisa, dafür das sie mich stets motiviert und mir zur Seite steht. Meinen Betreuern Dipl.-Ing. Georg Baldauf-Sommerbauer, Ass.Prof. Dr. Susanne Lux und Univ.-Prof. Dr. Mathäus Siebenhofer für die großartige Betreuung und für die Möglichkeit, zur Mitarbeit an diesem Projekt. Meiner WG, der allerbesten WG, bei der ich mich immer freuen konnte heimzukommen. Meinen Studienkollegen, durch die die Studienzeit zur besten Zeit meines bisherigen Lebens wurde. Dem Staat Österreich, der mir einen gebührenfreien Zugang zu Bildung ermöglicht hat.

Aufgabenstellung

Ziel ist es, das Reaktionsverhalten von steirischem Siderit unter reduzierenden Bedingungen zu untersuchen. Zusätzlich soll eine Zusammenfassung und Diskussion von Literaturstellen angefertigt werden, die die bisherigen Arbeiten über das Reaktionsverhalten vom steirischen Siderit behandeln.

In der ersten Phase der experimentellen Arbeiten soll ein Vergleich des Kalzinierverhaltens bezüglich der Produktgaszusammensetzung und Masseverlust bei konstanter Heizrate und Variation der Gasatmosphäre (Stickstoff vs. Wasserstoff) und Kornklasse erfolgen.

In der zweiten Phase soll eine Parameterstudie durchgeführt werden, bei der der Einfluss von Druck, Temperatur, Einwaage, Kornklasse, Gasatmosphäre und Volumenstrom auf Umsatz und Selektivität untersucht werden soll.

Deutsche Fassung:

Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008

Genehmigung des Senates am 1.12.2008

EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....

(Unterschrift)

Englische Fassung:

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

Graz,

.....

date

(signature)

Kurzfassung

Diese Masterarbeit behandelt die reduzierende Kalzinierung ausgewählter Kornklassen eisenkarbonathaltiger Erze. Für die experimentelle Untersuchung wurde eisenkarbonathaltiges Feinerz vom Steirischen Erzberg verwendet. Historische Arbeiten mit diesem Einsatzmaterial wurden als erste Quelle für die Diskussion des Zersetzungs- und Reduktionsverhaltens in verschiedenen Gasatmosphären verwendet.

Für die experimentelle Untersuchung stand ein Reaktorsystem mit gekoppelter Gasanalyse zur Verfügung. In ersten Versuchen wurde der Zusammenhang von Masseverlust und Produktgaszusammensetzung untersucht. Es zeigte sich, dass Masseverlust und Produktgaszusammensetzung richtig bilanziert werden konnten. Unter inerter Atmosphäre konnte CO und CO₂ im Produktgas detektiert werden. Aufheizexperimente unter reduzierender Atmosphäre führten zu einem 20 % höheren Umsatz. Durch die ersten Versuche konnte eine Abhängigkeit der Zersetzungstemperatur von der Kornklasse gezeigt werden.

Bei Aufheizexperimenten konnte ein Temperaturfenster von 350-375 °C bestimmt werden, bei dem eine aufschlussreiche Produktgasanalyse möglich ist. In einer Parameterstudie wurde die Auswirkung von Druck, Temperatur, Probeneinwaage, Kornklasse, Feedgas-Zusammensetzung und Volumenstrom auf Umsatz, CH₄-Ausbeute und CO-Ausbeute untersucht. Dafür wurde die statistische Versuchsplanung verwendet. Es wurden 32 Experimente durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass sich Druck negativ und Temperatur positiv signifikant auf den Umsatz auswirken. Die CH₄-Ausbeute kann durch erhöhten Druck, große Kornklasse, ein hohes H₂:N₂-Verhältnis und der Wechselwirkung von Druck und Temperatur statistisch positiv signifikant erhöht werden. Druck und Temperatur zeigen eine kombinierte Auswirkung, die nicht getrennt voneinander betrachtet werden kann. Hohe Einwaage und Atmosphärendruck wirken sich negativ signifikant aus. Druck und Kornklasse zeigen eine kombinierte Auswirkung, die sich auch negativ signifikant auswirkt. Auf die CO-Ausbeute wirken sich Druck positiv und Temperatur negativ signifikant aus.

Abstract

This thesis deals with the reductive calcination of selected grain sizes of iron carbonate ores. For the experimental investigation, iron carbonate fines from the Styrian Erzberg were used. Literature data for the decomposition and reduction behaviour of this feed material in different gas atmospheres was used as a source for the literature review.

For the experimental investigation a reactor system with coupled gas analysis was provided. In initial experiments, the relationship between weight loss and product gas composition was investigated. It was shown that weight loss and product gas composition can be balanced properly. In inert atmosphere, CO and CO₂ can be detected in the product gas. Heat-up experiments in reducing atmospheres led to 20% higher conversions. A dependence of the decomposition temperature on the grain fraction was observed.

In the heat-up experiments an optimum temperature window of 350-375 ° C was determined in which an insightful product gas analysis is possible. Therefore, the effect of pressure, temperature, initial weight, grain-size fraction, feed gas composition and flow rate on conversion, CH₄-yield and CO-yield were further investigated in a parameter study. "Design of Experiments" was applied for the design of the parameter study. 32 experiments of a 2⁶⁻¹ design were planned and carried out. It was shown that pressure has a negative and temperature has a positive effect on conversion. The CH₄-yield can be increased by high pressure, large grain-size fraction, a high H₂:N₂ ratio and the interaction effect of pressure and temperature.

Pressure and temperature show a combined effect that cannot be considered separately. High initial weight and atmospheric pressure have a negative effect on product gas composition. Pressure and grain-size fraction show a combined negative significant effect. Pressure has a positive and temperature has a negative significant effect on CO-yield.

Inhalt

Inhalt.....	1
1 Einleitung	1
2 Literaturstudie	3
2.1 Duftschmid 1924: „Untersuchungen über thermische Zersetzung des Siderites“	3
2.2 Fleißner 1925: „Über Erzröstung“	7
2.3 Fleißner, Duftschmid 1926: „Zur Reduktion der Eisenerze durch Gase“	9
2.4 Hanke 1965: „Kennzeichnung von österreichischem Spateisenstein“	10
2.5 Krieger 1968: „Untersuchungen über die thermische Zersetzung und das Reduktionsverhalten von Spateisenstein“	15
2.6 Österreicher 1967: „Prüfung der Reduzierbarkeit von Spateisenstein und daraus hergestellten Agglomeraten“	19
2.7 Wödlinger 1971: „Isotherme Zersetzung von Spateisenstein unter verschiedenen Gasatmosphären“	20
2.8 Allgemeines zu gas-fest Reaktionen.....	23
2.9 Zusammenfassung des Literaturteiles	25
3 Experimentelles.....	27
3.1 Experimenteller Aufbau	27
3.2 Sicherheit und Umweltschutz.....	30
3.3 Gasanalyse.....	31
3.4 Versuchsdurchführung.....	31
3.5 Charakterisierung des Einsatzmaterials	32
3.6 Bestimmung der Schüttdichte und Schütthöhe	33
3.7 Statistische Versuchsplanung der Parameterstudie	35
4 Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen.....	39
4.1 Temperaturscans	39
4.2 Ansatz zur Bestimmung der Zusammensetzung der festen Produkte 43	
4.3 Parameterstudie.....	48
5 Zusammenfassung und Ausblick	61
6 Literaturverzeichnis	63
7 Tabellenverzeichnis	65
8 Abbildungsverzeichnis.....	66
9 Anhang.....	69
9.1 Geräte und Chemikalien	69
9.2 Produktgasverläufe	70
9.3 DoE – Daten	75

9.4	Symbolverzeichnis	77
9.5	Abkürzungen.....	78
9.6	Reaktorbemaßungen	81
9.7	Liste der durchgeführten Versuche	82

1 Einleitung

In Österreich basiert die Herstellung von Eisen und Stahl zu einem Viertel auf der Verarbeitung eisenkarbonathaltiger Erze. Die konventionelle Form der Aufbereitung karbonatischer Erze ist nach der mechanischen Zerkleinerung das thermische Abstreifen von Kohlendioxid (CO_2). Bei diesem Vorgang werden, direkt und indirekt über den Energiebedarf, erhebliche Mengen an Kohlendioxid freigesetzt und an die Atmosphäre abgegeben. Dieser Prozess ist reversibel, also umkehrbar, und endotherm. Für das Abstreifen von Kohlendioxid ist deshalb sehr viel Energie erforderlich, welche in Form von kohlenstoffhaltigen Energieträgern zugeführt werden muss. Um bestehende Prozesse zu verbessern und eine signifikante Verringerung der CO_2 -Emissionen zu bewirken, bedarf es neuer, innovativer Denkansätze. Diese Arbeit ist Teil des Forschungsprojektes „Reduzierende Kalzinierung“ (RedK) des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik (ICVT) der Technischen Universität Graz, welches sich mit einem Alternativprozess befasst. Anstelle des oxidierenden Abstreifprozesses erfolgt die Kalzinierung in reduzierender Wasserstoffatmosphäre. Dabei wird CO_2 in Abhängigkeit der Prozessbedingungen teilweise in CO und CH_4 umgewandelt. Auch eine Herstellung höherwertiger Kohlenwasserstoffe ist über einen Fischer-Tropsch-Prozess denkbar. Der ursprünglich endotherm ablaufende Vorgang wird in einen exothermen Vorgang überführt. Dieser Prozessschritt kann auch als chemische Speicherung von Wasserstoff in Form von $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ betrachtet werden. Die zwei Themenbereiche „Carbon Capture and Utilization“ und „Wasserstoff als Energieträger“ werden aktuell besonders intensiv diskutiert, deshalb könnte der Überführung von CO_2 zu $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ durch H_2 eine besondere Bedeutung zukommen. Voraussetzung hierfür ist jedoch eine preiswerte und nachhaltige Produktion von Wasserstoff. Verwendung von z.B. Spitzenstrom zur H_2 Produktion [1] und Fortschritte in der katalysierten Wasserstoff Erzeugung aus Wasser und Solarenergie [2] könnten einen Anstieg der Wasserstoff Produktion mit sich bringen. In dieser Masterarbeit wurde die Kalzinierung von Feinerz vom Steirischen Erzberg unter reduzierenden Bedingungen untersucht. Feinerz besteht hauptsächlich aus Mg-Mn substituiertem Siderit (Spateisenstein) $(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Mg}_x\text{Mn}_y)\text{CO}_3$, Ankerit $(\text{Ca}_a\text{Fe}_b\text{Mg}_c\text{Mn}_d)\text{CO}_3$, Dolomit $(\text{Ca,Mg})(\text{CO}_3)_2$ und Quarz SiO_2 . Siderit ist ein häufig vorkommendes Mineral und gehört zu der Mineralklasse der Karbonate und Nitrate. Feinerz vom Steirischen Erz-

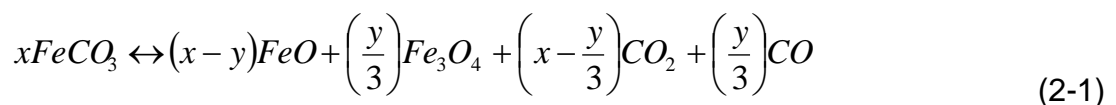
berg bei Eisenerz in der Obersteiermark wird im Tagebau abgebaut und enthält 30-40 Gew.% Eisen [3].

2 Literaturstudie

Als zu untersuchendes Mineralgemenge wird Feinerz vom Steirischen Erzberg verwendet (siehe Abschnitt 3.5). Siderite haben je nach Fundort unterschiedliche Zusammensetzungen, deshalb wurden Arbeiten, die speziell den Siderit vom Erzberg behandeln, betrachtet. Die gefundenen Arbeiten über Zersetzung von steirischem Siderit sind zwischen 1924 und 1971 verfasst worden. In den Abschnitten 2.1 - 2.7 werden sechs historische Arbeiten zur Kalzinierung von Siderit vom Steirischen Erzberg zusammengefasst.

2.1 Duftschmid 1924: „Untersuchungen über thermische Zersetzung des Siderites“

Duftschmid [4] beschäftigte sich mit der thermischen Zersetzung von Spateisenstein. Als Material wurden zwei verschieden fein gepulverte Siderite, mit einem Eisenkarbonatanteil FeCO_3 von 66,59 Gew.%, untersucht. Für die Zersetzung ohne chemisch reaktive Gase wurden die Reaktionen (2-1)-(2-3) angenommen:



Die Reaktion (2-1) kann in zwei Folgereaktionen aufgeteilt werden:



Die Zersetzungsversuche wurden unter drei verschiedenen Gasströmen (Kohlendioxid CO_2 , Stickstoff N_2 und Luft) durchgeführt. Die Menge des abgegebenen Kohlendioxids wurde gravimetrisch, durch Reaktion mit NaOH bestimmt. Bei allen Versuchen wurde 0,5 g des Siderits verwendet. Die Versuche wurden in einem Temperaturbereich von 430-530 °C und mit einem Gasvolumendurchfluss von 3 l/h durchgeführt.

Erhitzung des Siderits im CO_2 -Strom:

Die Probe wurde im Porzellanrohr bei konstanter Temperatur dem betreffenden Gasstrom ausgesetzt. Der CO_2 -Strom wurde zuerst durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure geleitet und dann über einen glühenden Kupferdraht,

um den enthaltenen Sauerstoff zu entfernen. Die Erhitzung der Probe erfolgte mit einem Laborofen, die Temperaturmessung erfolgte mit einem Thermoelement. Der nicht abgegebene CO_2 -Anteil im Siderit wurde mit Salzsäure und Auffangen in Natronkalkröhrchen bestimmt.

Erhitzung des Siderits im N_2 -Strom:

Aufgrund der Oxidation beim Herausziehen der Probe, erhitze diese stark. Es wurde deshalb statt eines Porzellanrohrs ein Glasrohr mit doppelter Länge verwendet. Dadurch konnte die Probe durch Versetzen des Rohrs außerhalb des Ofens abgekühlt werden. Der für den Versuch verwendete N_2 wurde vor dem Einleiten in den Ofen durch Natronkalkrohre und konzentrierter Schwefelsäure von CO_2 gereinigt. Vor dem Erhitzen wurde der Reaktor bereits mit N_2 gespült um andere Gase, wie zum Beispiel Luft, auszutreiben.

Erhitzung des Siderits im Luftstrom:

Siderit wurde unter Luft, die entfeuchtet und von CO_2 befreite worden war, zersetzt. Das entgaste CO_2 wurde am Rückstand gravimetrisch und mit Barytlaugentitration bestimmt. Die Ergebnisse der Versuche sind in Abb. 2-1 dargestellt. Für die Versuche, die nicht lang genug ausgeführt wurden, sind die Umsatzlinien proportional auf drei Stunden umgerechnet worden.

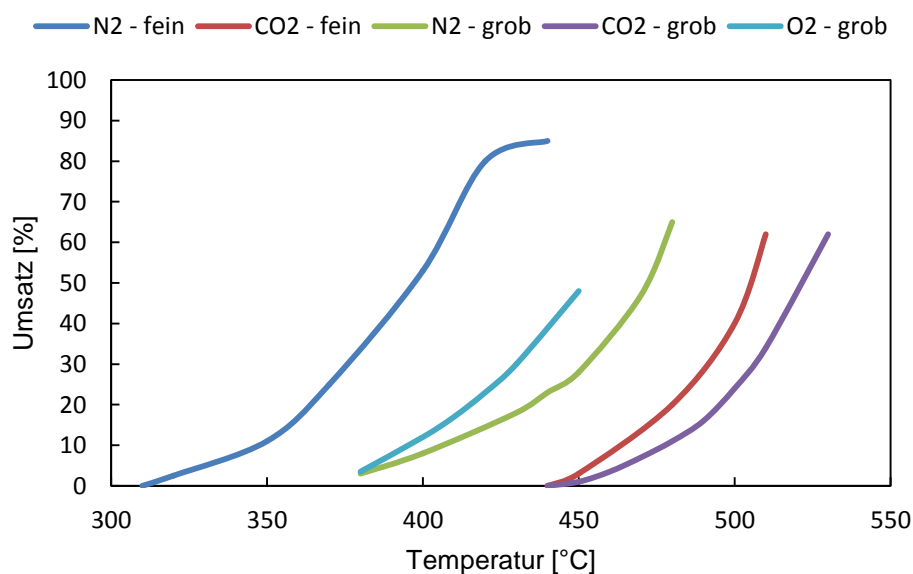


Abb. 2-1: CO_2 -Umsatz nach Temperatur [4]

Laut Duftschmid [4] führt ein Herabsetzen des Kohlendioxidpartialdruckes zu einer Senkung der Zersetzungstemperatur. Unter Verwendung von Stickstoff und der feinen Kornklasse beginnt die Zersetzung bereits bei 300 °C. Ab einem Umsatz von 80 % verzögert sich die Kohlendioxidabgabe. Grund dafür ist, dass das gesamte CO₂ im FeCO₃ umgesetzt wurde und das restliche CO₂ in anderen Karbonaten enthalten ist, welche erst bei höheren Temperaturen zersetzt werden. Die größte Beschleunigung der CO₂-Abgabe wurde unter O₂ erzielt. Durch Verkleinerung der Kornklasse kann ebenfalls eine Temperatursenkung erzielt werden. Grund dafür ist die Erhöhung des Stoff- und Wärmeübergangs durch eine höhere spezifische Oberfläche.

Genauere Betrachtung der Zusammensetzung der festen Produkte unter N₂-Strom laut Duftschmid [4]:

In weiterer Betrachtung wurde untersucht, wie sich die Zersetzungstemperatur auf die Zusammensetzung der Endprodukte auswirkt. Hierbei wurde Gl. (2-3) als umkehrbare Gleichgewichtsreaktion angenommen.

Auf der Produktseite können Eisen(II)-oxid (FeO), Eisen(II,III)-oxid (Fe₃O₄) und eine Gasphase auftreten. Bei der Annahme konstanten Druckes kann bei jeder Temperatur ein Gleichgewicht erreicht werden. Das Erreichen des Gleichgewichtes kann durch eine andere Versuchsführung verhindert werden. Wenn die Gasphase die der Temperatur entsprechende Zusammensetzung erreicht hat, wird die Reaktion zum Stillstand kommen. In diesem Fall ist jedem Gasverhältnis ein ganz bestimmtes festes Produkt zuzuordnen. Bei einer Temperatur von 800 °C sollte die Gasphase 75 % CO₂ und 25 % CO enthalten. Diesem Gasverhältnis soll die feste Produktphase einer Zusammensetzung von FeO:Fe₃O₄ = 1:1 entsprechen.



Wird Gl. (2-4) berücksichtigt, ist bei einem Gleichgewichtszustand mit mehr als 33 % CO (bei ca. 350-650 °C) sämtliches Eisen(II)-oxid bereits verbraucht, ehe sich die der Temperatur entsprechende Gaszusammensetzung einstellen könnte. Zu demselben Ergebnis gelangt man, wenn man mit einem Gasstrom die gasförmige Produktphase entfernt. Zur Untersuchung dieser Reaktion wurde ein neues Erz mit hohem Eisen(II)-oxidanteil verwendet. Bei diesen Versuchen wurde das Verhältnis von CO/CO₂ festgestellt und das Verhältnis FeO/Fe₂O₃ bzw. FeO/Fe₃O₄ mit Verfahren

nach Reinhardt bestimmt. Der Versuch wurde auch mit dem Siderit der vorigen Versuche durchgeführt. Zwischen 480 und 800 °C wurden Zusammensetzungen von $\text{FeO}:\text{Fe}_3\text{O}_4 = 3,2:1$ bis $\text{FeO}:\text{Fe}_3\text{O}_4 = 3,5:1$ beobachtet. Eine Geschwindigkeitserhöhung des Gasstromes führte zu keinem anderen Ergebnis.

Genauere Betrachtung der Produktzusammensetzung unter CO_2 -Strom laut Duftschmid [4]:

Der Versuch wurde unter Stickstoff durchgeführt. Es wurde beobachtet, dass bei 450 °C die FeO-Abnahme beginnt. Eine genaue Feststellung der Zusammensetzung konnte hier nicht erzielt werden. Duftschmid [4] geht aber davon aus, dass ein Drittel des CO_2 zu CO umgesetzt wird. Von Braithwaite [5] wurde aber festgestellt, dass laut Gl. (2-5) bei 600 bis 800 °C Fe_2O_3 vollständig zu Fe_3O_4 reagieren kann:

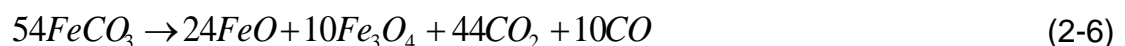


Genauere Betrachtung der Produktzusammensetzung unter CO-Strom laut Duftschmid [4]:

Es findet eine Oxidation bis Eisen(II,III)-oxid statt. Bei jeder Temperatur, die zu einem vollständigen Umsatz führte, konnte ein FeO-freier Rückstand nachgewiesen werden.

Conclusio von Duftschmid [4]:

Eine Verminderung des Kohlendioxidpartialdrucks führt zu einer Senkung der Zersetzungstemperatur. Die thermische Zersetzung im Stickstoffstrom führt zu einer festen Produktzusammensetzung von $\text{FeO}:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3,4:1$ und einem $\text{CO}_2:\text{CO}$ -Verhältnis von 5,1:1 bis 6,1:1 in der Produktgasphase. Die Reaktionsgleichung (2-6) ist somit:



Beim Erhitzen des Siderits im Kohlendioxidstrom bildet sich zuerst Fe_3O_4 , das eine Weiteroxidation durch CO_2 erfährt. Es kann angenommen werden, dass die Reaktion (2-5) nicht nur von links nach rechts abläuft (2-7):



2.2 Fleißner 1925: „Über Erzröstung“

Duftschild [4] zeigte, dass die Zersetzung von Eisenkarbonat durch die Gleichungen (2-1) bzw. (2-7) wiedergegeben werden kann. Fleißner [6] bezieht sich auf dessen Arbeit und erweitert sie um die Betrachtung der Auswirkung von Wasserdampf auf die Kalzinierung von Feinerz vom Erzberg. Es wurde die Herabsetzung der Rösttemperatur durch Überleitung verschiedener Gase untersucht und quantitativ verfolgt. In Abb. 2-2 werden die Umsatzkurven der Versuche dargestellt.

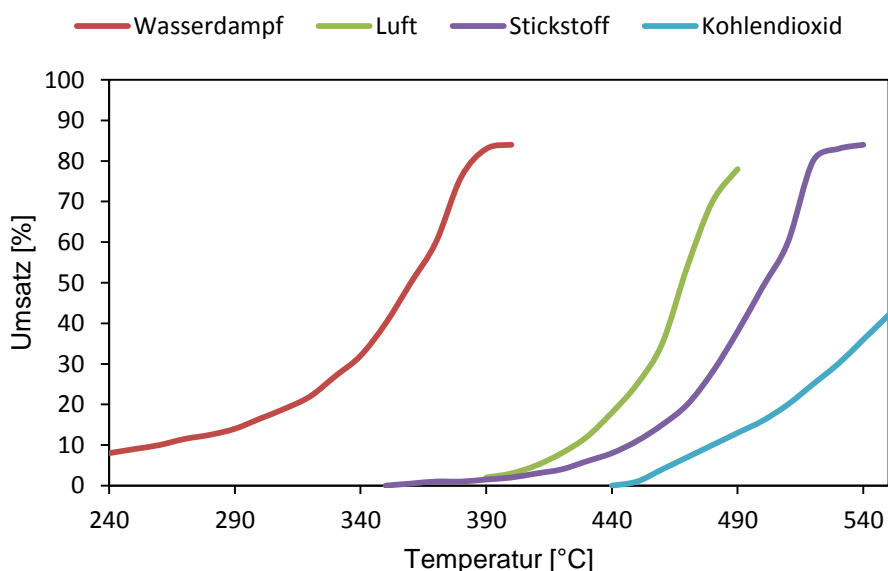


Abb. 2-2: Umsatz in Abhängigkeit von Temperatur

Die Zersetzung unter CO_2 -Atmosphäre beginnt bei 450 °C. Bei 600 °C sind 30 % des vorhandenen CO_2 abgegeben. In N_2 Atmosphäre ist die Zersetzung bereits bei 350 °C merkbar und steigt mit der Temperatur stark an. Umsätze bis 80 % des vorhandenen CO_2 können abgeschieden werden. Das restliche CO_2 wird Magnesiumkarbonat $MgCO_3$ zugeordnet. In Luft verläuft die Zersetzung ähnlich wie unter N_2 Atmosphäre. Start der Zersetzung ist bei 400 °C, wobei die Umsatzkurve der N_2 -Kurve vorausseilt, da Sauerstoff O_2 kein inertes Gas wie N_2 ist. Der Sauerstoff reagiert vermutlich mit dem Eisen(II)-oxid FeO . Die Zersetzung unter Wasserdampf beginnt bereits unter 240 °C. Die dabei entstehenden Produktzusammensetzungen sind aus Fleißners Arbeit nicht bekannt. Das Ende der Zersetzung ist bereits bei 375 °C erreicht.

Aus der Beobachtung der Umsätze zeigt sich, dass nicht nur der Partialdruck entscheidend ist, sondern auch die Art des Gases. Es wurde außerdem die Verwitterung des Erzes (Naturröstung) quantitativ untersucht. Dafür betrachtet man den Umsatz abhängig von der Korngröße. Der Beginn der Zersetzung ist bei CO_2 unabhängig von der Korngröße, nicht aber die Reaktionsgeschwindigkeit. Kleinere Korngrößen werden schneller zersetzt als größere.

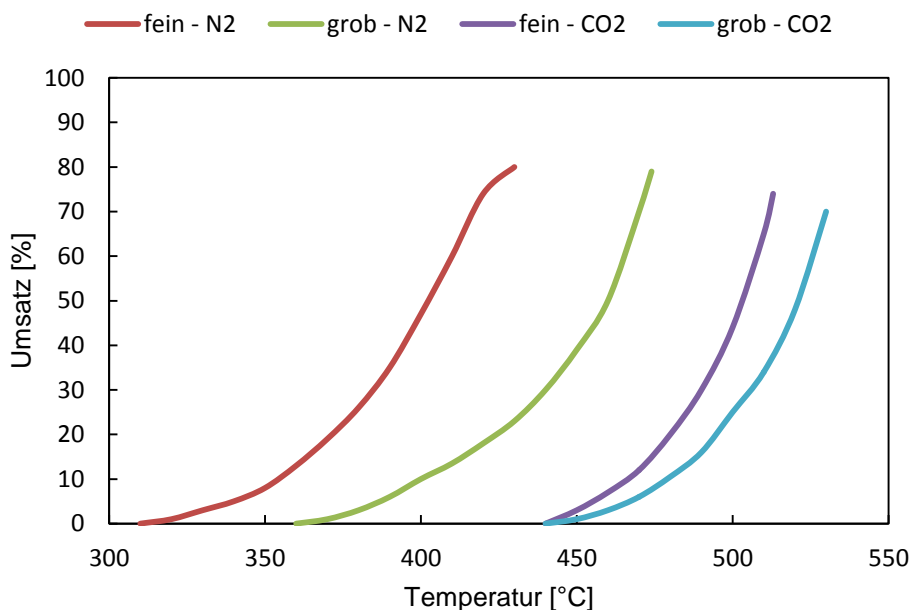


Abb. 2-3: Umsatz in Abhängigkeit von Temperatur und Korngröße

Bei den in Abb. 2-3 dargestellten Versuchen wurde die Kohlenmonoxidbildung vernachlässigt. Dies führt zu einer Unterschätzung der Zersetzungstemperatur. Fleißner [6] weist auf Gl. (2-7) hin, die die Oxidation des Fe(III)-oxid Fe_3O_4 durch CO_2 beschreibt. Bei der Überleitung von Luft wird FeO unter Freiwerden von Wärme zu Fe_2O_3 oxidiert. Eisenkarbonat, das bei niedriger Temperatur mit Luft behandelt wurde, zeigt starke magnetische Eigenschaften. Dies weist auf die Bildung von Fe(II,III)-oxid (Magnetit, Fe_3O_4) hin.

Zusammenfassung nach Fleißner [6]:

Die zur Zersetzung des Eisenkarbonats nötige Temperatur ist niedrig. Der Partialdruck des CO_2 bzw. CO beeinflusst die Zersetzungstemperatur. Durch die Überleitung von Gasen kann der Teildruck des CO_2 gesenkt werden. Durch Verwendung

von unterschiedlichen Gasen werden unterschiedliche Zusammensetzungen des festen Produktes erzielt.

2.3 Fleißner, Duftschmid 1926: „Zur Reduktion der Eisenerze durch Gase“

Fleißner und Duftschmid [7] beschäftigten sich mit der Reduktion von Eisenkarbonaten und Eisenoxiden durch verschiedene Gase. Ihre Arbeit teilen sie einen theoretischen und praktischen Teil. Im praktischen Teil wurde die Auswirkung der Vorbehandlung des Ausgangsmaterials auf die Reaktionsfähigkeit untersucht.

Versuchsordnung:

Es wurde ein Versuchsaufbau wie in den vorigen Arbeiten [4, 6] verwendet. Durch ein Porzellanröhrchen konnte abwechselnd N_2 oder H_2 eingeleitet werden. Nach Spülung mit H_2 wurde auf gewünschte Temperatur aufgeheizt (480-980 °C) und unter Sicherheitsvorkehrungen die Erzprobe in den Ofen eingeführt. Es wurde ein Analyserohrsystem nachgeschaltet um die entstehenden Produktgasmengen (H_2O , CO , CO_2) quantitativ zu bestimmen. Die Versuche dauerten immer 30 min. Danach wurde der Reaktor mit N_2 gespült. Bei Temperaturen unter 750 °C mussten die Proben unter N_2 auf 800-900 °C aufgeheizt werden, um eine Wiederoxidation an der Umgebungsluft zu vermeiden. Der Grad der Reduktion wurde durch den Masseverlust bestimmt und durch Bestimmung des gebildeten CO_2 und H_2O kontrolliert. Die Wasserbildung erfolgt laut umgekehrter Wassergas-Shift-Reaktion Gl. (2-8):



Verwendung von nichtvorbehandeltem Spateisenstein:

Es wurde Feinerz vom steirischen Erzberg auf sein Reduktionsverhalten hin untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die gasförmige Produktphase aus CO_2 und CO zusammengesetzt ist. Bei den Versuchen wurden CO_2/CO -Verhältnisse von 2,5:1 bis 5,4:1 erzielt. Es wurde bei allen Temperaturen eine vollständige Röstung erreicht. Fleißner [6] zeigte, dass die erforderliche Rösttemperatur vom eingesetzten Gas abhängt. Bei der Zersetzung mit H_2 befindet sich die Rösttemperatur zwischen dem Verlauf von Wasserdampf und N_2 . Der Zersetzungsprozess beginnt laut Fleißner und Duftschmid [7] mit der thermischen Zersetzung von $FeCO_3$ unter kontinuierli-

cher CO₂-Entfernung. H₂ hat infolgedessen eine reduzierende Wirkung auf die gebildeten Oxide. Die Zersetzung wird durch H₂O beschleunigt (Hydrolyse). Die Rückreaktion durch CO₂ (Oxidation) und die Gleichgewichtsbestrebung der einzelnen Reaktionen müssen auch berücksichtigt werden.

Die thermische Zersetzung unter N₂ lieferte CO₂/CO-Verhältnis von 5,8:1 bis 6,2:1. Aus den Versuchsergebnissen wurde erkannt, dass die Reduktion keinen nennenswerten Betrag erreicht, ehe das gesamte CO₂ ausgetrieben ist. In weiteren Versuchen wurden Reduktionsversuche mit Eisenoxiden unter verschiedenen Gasen durchgeführt.

Conclusio laut Fleißner und Duftschmid [7]:

Die direkte Reduktion erreicht erst dann einen nennenswerten Beitrag, wenn das gesamte CO₂ ausgetrieben ist. Eine Verringerung der Reduktionsarbeit und Ersparnis an Reduktionsgas sind dabei nicht zu erzielen. H₂ wirkt wie Inertgas durch Partialdruckverringerung von CO₂. Jedoch wirkt es beschleunigend, da der erzeugte H₂O-Dampf die Zersetzung begünstigt [sic!].

Bei Reduktion von verschiedenen Oxiden konnte kein Unterschied bemerkt werden. Es konnte nie eine vollständige Reduktion aller Eisenoxide erreicht werden.

2.4 Hanke 1965: „Kennzeichnung von österreichischem Spateisenstein“

Hanke [8] generierte Daten mit Hilfe einer vorhandenen Versuchseinrichtung des Eisenhütteninstituts für die metallurgische Kennzeichnung von steirischem Siderit aus Erzberger Feinerz. Es wurde das Verhalten zwischen geröstetem und ungeröstetem Erz bei hochofenähnlicher Beanspruchung untersucht.

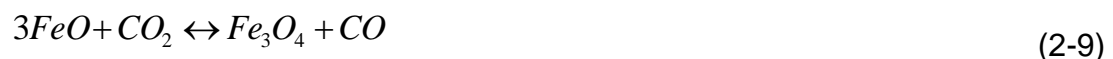
Im ersten Teil der Arbeit wurde der damalige Stand des Wissens und der Technik über den österreichischen Spateisenstein, das Zersetzungsverhalten und die Vorgänge beim Rösten bzw. Reduzieren von Eisenkarbonat dargestellt. Dabei erörtert Hanke unter anderen die Arbeiten von Fleißner und Duftschmid [4, 6, 7] und anderer:

Brúzs [9] untersuchte die Kinetik der thermischen Zersetzung von sehr reinem Sideritkristallen. Dabei wurde ein Temperaturbereich von 445-581 °C beobachtet. Bis 485

°C war die Zersetzungsgeschwindigkeit sehr gering. Von 455-495 °C war sie praktisch gleich, wobei der zersetzte Anteil mit der Temperatur zunahm. Oberhalb lief die Zersetzung vollständig ab. Unter welchen Gasatmosphären die thermische Zersetzung untersucht wurde, ist nicht bekannt.

Klärding [10] beschäftigte sich mit den Metalloxidmodifikationen des Röstspats.

Luyken und Kraeber [11] lieferten Angaben zur Zersetzung von Siderit. Bei 400 °C wurde der Beginn der Zersetzung beobachtet. Unter welchen Gasatmosphären die Zersetzung untersucht wurde, ist nicht bekannt. Das Maximum der Produktgasentwicklung wird zwischen 500 und 600 °C angegeben. Bei 500 °C betrug das CO₂/CO-Verhältnis 5,2, bei 800 °C 5,8. Bei Überleiten von abgespaltetem Gas ergab sich ein Verhältnis von 9,3. Der Reaktionsvorgang wurde durch folgende Gleichung (2-9) beschrieben:



Kraeber [12] führte Röstversuche mit Mischungen von Rohspat und Eisenoxiden durch. Er stellte fest, dass bei Gegenwart von Mangan im Rohspat sich isomorphes, ferromagnetisches MnO·Fe₂O₃ bildet. Die isomorphe Beimischung von MnO·Fe₂O₃ zu FeO·Fe₂O₃ konnte nachgewiesen werden. Bei weiterer Oxidation konnte in kleinen Mengen Mischkristalle (Fe·Mn)O·Fe₂O₃ gebildet werden.

Krustinsons [13] untersuchte die Dissoziation von Eisenkarbonat, welches aus wässriger Lösung hergestellt worden war. Vollständige Zersetzung des FeCO₃ trat zwischen 430 und 450 °C ein. Bei größerer Reinheit von FeCO₃ setzte die Zersetzung bereits bei niedrigeren Temperaturen ein.

Leibowitsch [14] beschreibt den Zersetzungs- und Reduktionsvorgang von Siderit im Wasserstoffstrom. Für die Beobachtungen wurden feines Pulver (1,5 g) und Erzstücke mit 10 bis 25 mm Korngröße und zum Vergleich Brauneisenstein und gerösteter Siderit verwendet. Die Zersetzung des feinen Pulvers setzte bei 400 bis 500 °C und bei den Erzstücken bei 500 bis 600 °C ein. Die Reduktion fand schon vor Ende des Zersetzungs Vorganges statt. Bei Brauneisenstein und gerösteten Siderit war die Reduktion schneller.

Hanke bemerkte, dass in vorigen Arbeiten [1-4] die Bildung von Wüstit, welche einen wesentlichen Teil im Zersetzungsgefüge einnimmt, nicht betrachtet worden war. Die Gültigkeit der vorigen Arbeiten ist laut Hanke [8] also eingeschränkt.

Versuchseinrichtung und Versuchsbedingungen:

Es wurde für die Versuche ein vertikaler Rohrreaktor mit Außenbeheizung, in dem sich die Erzprobe unter Belastung von oben befand, verwendet. Die Belastung erfolgte mit Druckstempel und Tonerde-Druckplättchen auf die Probe. Die Änderung der Verformung wurde mit einer Messuhr an der Druckstempelverlängerung gemessen. Ein PtRh-Pt-Thermoelement wurde für die Temperaturkontrolle verwendet. Die Versuche wurden unter N₂/CO-Atmosphäre durchgeführt und die Produktgase wurden mit einem Gasanalysenschreiber in „% CO₂, % CO₂+CO+H₂, % CO₂ und % H₂“ ([8], S.13) untersucht. Die verwendeten Erzproben hatten eine zylindrische Form mit einem Durchmesser von 30 mm und einer Höhe von 30 mm. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 5 °C/min. Die Probe wurde mit einem Druck von 2 kp/cm² beaufschlagt, welche die Belastung im Hochofen repräsentieren sollte. Nach Pawlow [15] besteht das Gas für die Reduktionsreaktion im Hochofen aus 37 bis 45 % CO, 0,8 bis 1,6 % H₂ und als Rest N₂. Durch die Limitierung des Abgasanalysators (max(CO₂+CO+H₂)=50% laut Spezifikation des Gasanalysators) wurden die Versuche mit 26 % CO im CO/N₂-Feedgemisch bei einem Volumenstrom von 60 l/h durchgeführt.

Es wurden für diese Arbeit nur Erzproben des steirischen Erzberges in Eisenerz verwendet. In Vorversuchen kam man zum Schluss, dass das Erz mineralogisch und chemisch sehr inhomogen ist. Es wurde versucht zwei nicht verwitterte gleichartige Erzproben zu entnehmen. Die Zusammensetzung der Proben wurde im Labor des Hüttenwerks Donauwitz der ÖAMG bestimmt. Die Proben wurden von Hanke als „repräsentativ“ bezeichnet.

Überblick der Versuche:

- Es wurden Proben von Siderit unter N₂-Atmosphäre erhitzt, um Gas-Feststoff-Reaktionen von Gasphasenreaktionen unterscheiden zu können (als Beispiel wurde die Boudouard-Reaktion angeführt: $2CO \leftrightarrow CO_2 + C$)

- Untersuchung des Einflusses von CO-Konzentration auf Reaktionsverlauf
- Untersuchung der Erweichung von vorreduzierter Proben im N₂-Strom unter Temperatureinfluss
- Untersuchung von industriell hergestellten und im Labor hergestellten Röstspat

Folgende Messgrößen wurden festgehalten:

- Probenabmessungen und Gewicht vor und nach dem Versuch
- Äußerer Luftdruck
- Probentemperatur
- Menge und Temperatur des eingeleiteten Gases
- Druck des Gases und Wassertemperatur in der Gasuhr
- Abgaszusammensetzung
- Änderung der Probenhöhe

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse nach Hanke [8]:

Zwischen 310-400 °C beginnt die Entsäuerung unter Freisetzung von CO₂. Andere Karbonate (z.B.: Mg, Mn, Ca) im Spateisenstein beeinflussen die Zersetzung. Die Reduktion der Eisenoxide wird durch das entstehende CO₂ gehemmt, meist findet sogar noch eine Aufoxidierung statt. Laut Hanke ist „die Oxidationswirkung 0-40 °C oberhalb der maximalen Karbonatzersetzungsgeschwindigkeit am größten“. Die Temperatur der schnellsten Zersetzung liegt zwischen 570 und 620 °C, wobei bei dieser Temperatur der Zerfall von CO thermodynamisch möglich wäre (lt. Boudouard-Ggw.), aber bei Rohspat, im Vergleich zum oxidischen Erz, nicht beobachtet wurde. Der Grund für die bei erhöhter Temperatur mechanische Stauchbarkeit ist laut Hanke die durch Gasdiffusion bedingte Porosität. Hanke [8] begründet die Wasserstoffbildung durch Reaktion von Kristallwasser mit der festen oder gasförmigen Produktphase, diese wird aber nicht näher erläutert. „Bei Eisenkarbonat ist die Zer-

setzung zwischen 800-900°C beendet und die Zersetzungsgeschwindigkeit ist dort am höchsten.“ ([8], S. 78) Es wurde beobachtet, dass es bei Erzen mit Teilen von isoliertem Ankerit $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ oder Kalkspat CaCO_3 zu einem Wiederanstieg der Gasabspaltung kommt. Diese trat laut Hanke zwischen 800-880 °C und die höhere zwischen 900-1000°C ein. Es wird angegeben, dass es zu einer Karbonatzersetzung oder Aufoxidation der festen Phase kommt. „Wie die Karbonatzersetzung, so schreitet auch der Sauerstoffabbau im Erzstück von außen nach innen fort“ ([8], S. 78). Die entstandenen Eisenoxide (Wüstit FeO , Magnetit Fe_3O_4) sollen laut Hanke mit den Begleitmineralien reagieren, dabei entsteht Fayalit Fe_2SiO_4 . Anzumerken ist, dass Hanke keine instrumentelle Feststoffanalytik (wie z.B. Elektronenmikroskopie, Röntgenspektroskopie) durchführte, sondern sich nur auf lichtmikroskopische Aufnahmen und Gasanalytik stützte. Die Temperatur des Erweichungspunkts hängt stark von der Vorbehandlung ab. „Der Sauerstoffabbau beginnt im völlig abgerösteten Erz und im Rohspat gleich bei rund 360 °C“ ([8], S. 80). Sowohl beim Rohspat, als auch beim Röstspat startet der Sauerstoffabbau bei ca. 360 °C. „Während beim Rösterz die Reduktion bis 600 °C ansteigt und dort schon dem Höchstwert nahe ist, wird beim Rohspat durch die starke Karbonatzersetzung bei Temperaturen um 600 °C der Sauerstoffabbau fast zum Erliegen gebracht. Noch bevor die Karbonatzersetzung beendet ist übersteigt jedoch die Sauerstoffabbaugeschwindigkeit im Rohspat den beim Rösterz erreichten Höchstwert und wird am Ende der Karbonatzersetzung 1,5 mal so groß wie im günstigsten Fall beim Rösterz.“ ([8], S. 80) „Die Bedingungen für die Erzielung eines hohen Reduktionsgrades bis zur Temperatur der einsetzenden haltlosen Erweichung der Probe sind bei dem untersuchten industriell abgerösteten Erz prinzipiell am ungünstigsten. Der bei der Abröstung des Eisenspates aufgenommene Sauerstoff ist nur zum Teil wieder abgebaut, wenn durch die Zerlegung des noch vorhandenen Kalziumkarbonates oder Ankerits bei Temperaturen um 800 °C die Reduktion wieder zum Erliegen kommt. Gegenüber gänzlich abgeröstetem Erz wird bei sonst gleichen Voraussetzungen (Eisengehalt!) ein bestimmter Reduktionsgrad dadurch erst nach längerer Reduktionszeit erreicht.“ ([8], S. 81)

2.5 Krieger 1968: „Untersuchungen über die thermische Zersetzung und das Reduktionsverhalten von Spateisenstein“

Krieger [16] beschäftigt sich in seiner Arbeit mit der thermischen Zersetzung und dem Reduktionsverhalten von Spateisenstein. Im ersten Teil seiner Arbeit wird die Funktionsweise der damaligen verschiedenen Arten von Versuchsapparaten verglichen. Darüber hinaus werden die damals bekannten thermodynamischen und reaktionstechnischen Grundlagen der Eisenoxidreduktion beschrieben. Krieger [16] beschreibt die Vorgänge die bei einer Gas-Feststoff-Reaktion auftreten. Die Gasdiffusion wird mit Hilfe des 1. Fickschen Gesetzes und Erweiterungen davon beschrieben. In den weiteren Kapiteln werden Modellgleichungen zur Beschreibung der Adsorption, Chemisorption und die Reaktionskinetik beschrieben bzw. hergeleitet.

Außerdem beschreibt Krieger die Grundlagen der thermischen Zersetzung von Eisenkarbonat. Es wurde dafür die verfügbare Literatur über den steirischen Spateisenstein zusammengefasst und diskutiert. Krieger fasste dabei die von Duftschmid und Fleißner [1, 3, 4] behandelten Reaktionsgleichungen für die thermische Zersetzung von Spateisenstein in inerter Atmosphäre zusammen. Die thermische Zersetzung setzt sich aus primärer Zersetzung (2-2), der umkehrbaren Gleichgewichtsreaktion (2-3) und der von Duftschmids zusammengefassten Allgemeinreaktion (2-1) zusammen.

Neben den Literaturstellen [1, 3, 4] wird die Arbeit von Klärting [10] angeführt. Klärting [10] beobachtete, dass bei der Zersetzung von natürlichem, manganhaltigem Eisenkarbonat unter Ausschluss von Luftsauerstoff neben $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ noch freies FeO entsteht. Das entstehende Gasgemisch von 84% CO_2 und 16% CO lässt eigentlich auf FeO schließen. Kraeber [12] führte mit Gemischen von Spateisenstein und Eisenoxiden Röstversuche durch. Dabei wurde festgestellt, dass der Gehalt des freien FeO in der festen Produktphase mit der Rösttemperatur zunimmt, wenn das ausgetriebene Gas mit dem Bodenkörper in Berührung bleibt. Andererseits wird angegeben, dass die Gegenwart von Mangan in Eisensauerstoffverbindungen das Auftreten von FeO neben $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ zu höheren CO_2 -Konzentrationen bewirkt. Als mögliche Erklärung wird die auf der Isomorphie von MnO und FeO beruhende Bildung von Manganoferrit MnFe_2O_4 aus überschüssigem FeO angegeben. Das Man-

ganoferrit könne dann isomorph zu Eisenoxydulferrit beigemischt sein [8, 9]. Es wird auf die Dissertation von Hanke [8] und eigene Erkenntnisse verwiesen.

Im zweiten Teil der Arbeit werden zuerst der verwendete Versuchsaufbau und die Versuchsbedingungen erklärt. Für die Versuche wurde Feinerz vom Erzberg verwendet. Die Dichte der Probe betrug $3,6 \text{ g/cm}^3$.

Tab. 2-1: Zusammensetzung Sideritprobe von Erzberg [16]

Komponente	Massenanteil
-	gew.-%
Fe	41,78
FeO	44,21
Fe ₂ O ₃	10,56
MnO	2,43
SiO ₂	0,77
CaO	2,75
Al ₂ O ₃	0,49
H ₂ O+CO ₂	35,93
MgO	3,75
K ₂ O	0,07
Na ₂ O	0,085
SO ₃	0,138

Krieger behandelte in seiner Arbeit die Zersetzungsbeginn, den Einfluss von Aufheizgeschwindigkeit, Korngröße, Gasmedium und Strömungsgeschwindigkeit auf die Zersetzungskinetik. Die Einwaage der Probe betrug $300 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$. Es wurden drei Kornklassen untersucht: 5-10; 10-15; 15-20mm; Folgende Messgrößen wurden aufgenommen:

- Probemasse
- Probetemperatur
- Abgasanalyse
- Luftdruck
- Gasmenge

Die Bilanzierung erfolgte nach Schürmann [13,14]. Es wurde die Karbonatzersetzung unter N₂ und Luft untersucht. Bei den Aufheizversuchen wurde mit konstanter Heiz-

leistung gearbeitet, um Reaktionen und andere thermische Effekte aufgrund der Form der Aufheizkurve und der Analysedaten erkennen zu können (z.B. Start und Ende einer endothermen Reaktion). Die Experimente sollten zeigen, welchen Einfluss Aufheizgeschwindigkeit, Korngröße, Gasmedium (Luft, N₂) und Strömungsgeschwindigkeit des Gasmediums auf die Zersetzungskinetik haben. Die Abweichungen zwischen Gasmessung, Bilanz und Gewichtszunahme bzw. Gewichtsabnahme betragen ca. 7 %.

Ergebnisse der Versuche von Krieger [16]:

„Es wurde gezeigt, dass sich das Maximum der Zersetzungsgeschwindigkeit mit zunehmender Aufheizgeschwindigkeit zu geringerer Versuchsdauer verschiebt.“ ([16], S.129) Laut Krieger findet bei schneller Aufheizung die CO₂-Abspaltung von Eisenkarbonat und anderer Karbonate fast zur gleichen Zeit statt. Bei langsamer Aufheizung verlaufen die Zersetzungen nacheinander. Das heißt, erst zum Ende der Eisenkarbonatzersetzung wird die Temperatur erreicht, die für die Zersetzung des zweiten Karbonats erforderlich ist. Krieger zeigte, dass bei größerer Korngröße der Zersetzungsvorgang langsamer verläuft. Das Maximum der Zersetzungsgeschwindigkeit ist bei niedrigeren Temperaturen und die Maximalwerte der Produktgase sind bei kleinerer Korngröße auch höher. Bei Zersetzung unter Luft kommt die Gewichtsabnahme bereits bei höherem Restwert zum Stillstand. Dies ist laut Krieger durch die Oxidation mit O₂ begründet. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist unter Luft höher als unter N₂. Unter Luft findet eine Zersetzung und gleichzeitig eine exotherme Oxidation statt. Deshalb werden höhere Temperaturen schneller erreicht.

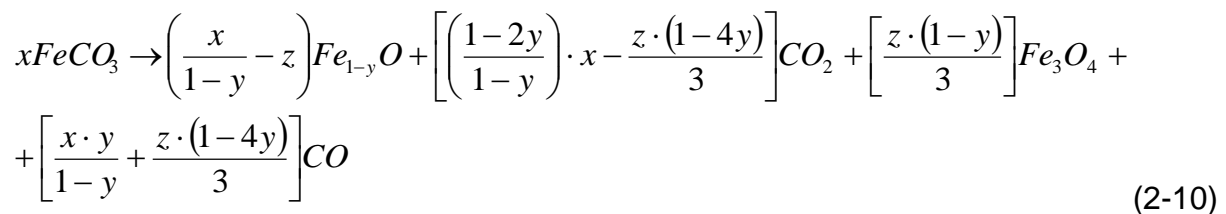
Krieger [16] vergleicht seine Versuchsergebnisse mit ähnlichen Versuchen aus der Literatur [1,5]. Der Zersetzungsbeginn wurde bei 340 °C registriert, was mit Werten von Duftschmid [4] (350 °C) übereinstimmt. Zur Überprüfung, ob eine Zersetzung bei niedrigen Temperaturen abläuft, wurden isotherme Zersetzungsversuche durchgeführt. Dabei wurden die CO₂/CO-Verhältnisse abhängig von der Temperatur dokumentiert:

Tab. 2-2: CO₂/CO-Verhältnisse von isothermen Zersetzungsversuchen laut Krieger 1968 [16]

Temperatur	CO ₂ /CO-Verhältnis
------------	--------------------------------

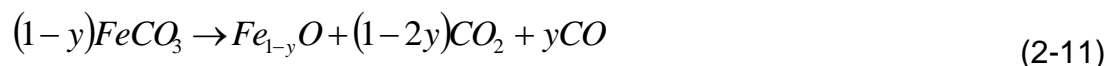
°C	-
458	3,69
470	3,4
482	3,2

Laut Krieger [16] ist im betrachteten Bereich die Oxidationswirkung von CO_2 bei höheren Temperaturen größer. Krieger entwickelte eine eigene Gleichung (2-10) zur Beschreibung von Zersetzungs Vorgängen im Stickstoffstrom, welche die Wüstitbildung berücksichtigt.

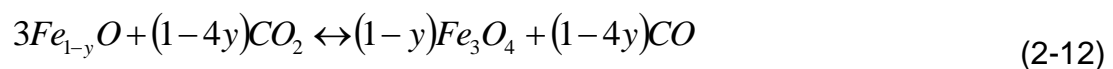


Diese setzt sich aus zwei Teilreaktionen zusammen:

a) Primäre Zerlegung



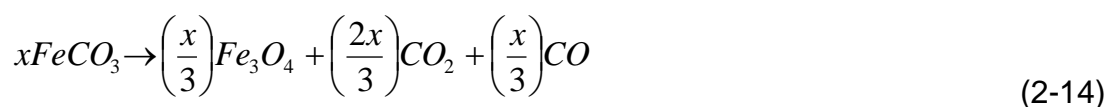
b) Gleichgewichtsreaktion



Die Variable x steht für die Menge des zerfallenen FeCO_3 , y für die Menge an Eisenionenleerstellen im Wüstit und somit für den Prozentgehalt an O_2 im Wüstit. Die Variable z steht für jene Menge Wüstit (Fe_{1-y}O), die nach Reaktion (2-12) mit CO_2 reagiert. Wenn z gleich 0 ist, bedeutet das, dass die Reaktion (2-12) nicht stattfindet. „Für den Fall, dass sich das ganze nach Reaktion (2-11) gebildete Fe_{1-y}O zu Fe_3O_4 umsetzt, gilt für z die Beziehung“ (S. 141):

$$z = \frac{x}{1-y} \quad (2-13)$$

Aus (2-13) und (2-10) ergibt sich Gl. (2-14):

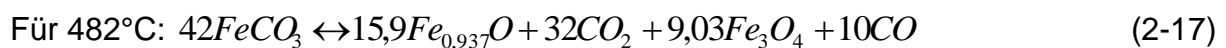
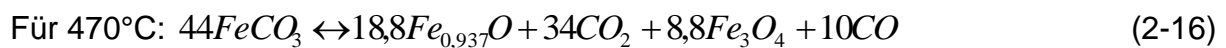


Für $y = 0$ ergibt sich die Gleichung (2-6) nach Duftschmid [4].

Für die Bestimmung der Variablen (x,y,z) wurden folgende Maßnahmen durchgeführt.

- Analyse der festen Produktphase
- Eisenionenleerstellengehalt im produzierte Wüstit (Annahme durch Krieger: 0,063)

Es wurden für drei isotherme Versuche die Gleichungsvariablen bestimmt. Daraus ergeben sich folgende Gl. (2-15) – (2-17):



Untersuchungen über das Reduktionsverhalten von Spateisenstein:

Die entweder in Luft oder N₂ kalzinierten Proben wurden auf eine bestimmte Temperatur gebracht und dann mit einem Reduktionsgas aus 40 % CO und 60 % N₂ reduziert. Die Versuche wurden mit verschiedenen Gasgeschwindigkeiten, Korngrößen und einem Temperaturbereich von 800-1000 °C durchgeführt.

2.6 Österreicher 1967: „Prüfung der Reduzierbarkeit von Spateisenstein und daraus hergestellten Agglomeraten“

Österreicher [19] beschreibt im ersten Teil seiner Arbeit die mathematischen Ansätze für die Beschreibung der Reaktionskinetik. Es wurde anschließend die Erzreduktion als Reaktionsfolge behandelt, welche sich aus Festkörperdiffusion, Heterogenreaktion und Porendiffusion zusammensetzt.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden die notwendigen Parameter für die Zeitgesetze bestimmt. Es wurden Pelletproben, Sinterproben und oxidischer Röstspat untersucht. Bei den Proben wurden Reduktionsgrad, Geschwindigkeitskonstante und die Sauerstoffabbaugeschwindigkeit in Abhängigkeit des Reduktionsgrades ermittelt. Die chemischen Analysen der Erzproben wurden von ÖAMG durchgeführt.

Versuchsanordnung:

Die Proben befanden sich während des Versuches in einem zylindrischen Korb, der aus einem Chrom-Nickel-Draht geformt wurde. Zur Reduktion des Probegutes diente ein senkrechter Ofen mit einem durchgehenden Keramikrohr. Der Probenkorb wurde an einer Waage befestigt, die den Masseverlust aufzeichnete. Das Gas für die Reduktion (N_2 , H_2) wurde zuerst durch ein „Trocken- und Reinigungssystem“ ([19], S. 45), welches aus Silicagel, Magnesiumperchlorat und eine hochaktiven Kupferkatalysator bestand, geleitet.

Versuchsdurchführung:

Die Aufheizung erfolgte mit $3,8 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ auf $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Bis $900 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde nur N_2 durch den Reaktor geleitet. Beim Erreichen der Temperatur wurde N_2 abgedreht, und das Reduktionsgas aufgedreht. Die Versuche wurden isobar unter 2 Torr und einem Durchfluss von $100 \text{ NI}/\text{h}$ durchgeführt. Die Temperatur wurde 95 min gehalten.

Bei den Versuchen wurde keine Gasanalytik durchgeführt. Es wurde lediglich der Masseverlust pro Zeitschritt notiert und so auf den Reduktionsgrad umgerechnet.

2.7 Wödlinger 1971: „Isotherme Zersetzung von Spateisenstein unter verschiedenen Gasatmosphären“

Wödlinger [20] untersuchte die isotherme Zersetzung von Spateisenstein unter verschiedenen Gasatmosphären ($CO+N_2$ bzw. H_2+N_2 bzw. CO_2+N_2 ; jeweils 1:4).

Im ersten Teil der Arbeit gibt es einen Rückblick über einige Eigenschaften von Wüstit. Es kristallisiert im NaCl-Gitter, wobei die stöchiometrische Zusammensetzung FeO nicht erreicht wird. Daher wird die Formel mit $Fe_{1-y}O$ angegeben. Aufgrund der Eisenionenleerstellen erfolgt der Ladungsausgleich im Gitter durch Fe^{3+} -Ionen. Damit kann die elektrische Leitfähigkeit von Wüstit über Defektelektronen (p-Elektronen) erklärt werden. Der Wert von y in $Fe_{1-y}O$ kann mit Gl. (2-18) berechnet werden.

$$y = \frac{n_{Fe_{leer}^{2+}}}{n_{Fe_{leer}^{2+}} + n_{Fe_{besetzt}^{2+}} + n_{Fe_{besetzt}^{3+}}} \quad (2-18)$$

Die Leerstellenbildung kann mit der Oxidation von zweiwertigem Eisen erklärt werden. Unter dem eutektischen Punkt (Tripelpunkt) im System Eisen-Sauerstoff bei ca. $570 \text{ }^\circ\text{C}$ zerfällt Wüstit in Magnetit Fe_3O_4 und α -Fe. Schnelles Abkühlen (unterkühlen)

kann diesen Zerfall einschränken. Der Wert von y liegt zwischen 0,04 und 0,15, am eutektischen Punkt bei ca. 0,074 [20]. Wödlinger [20] diskutierte die Kinetik und Reaktionsabfolge des Wüstitzerfalls.

Praktischer Teil:

Die Untersuchungen wurden an der von Krieger 1968 [16] beschriebenen Retortenapparatur durchgeführt. Es wurde eine Sideritprobe von Feinerz vom Erzberg mit 4-6 mm Partikeldurchmesser und folgender Zusammensetzung [in Gew.%] untersucht:

Tab. 2-3: Zusammensetzung der Sideritproben von Wödlinger 1971 in Gew.% [20]

Komponente	Massenanteil
-	gew.-%
FeO	42,2
Fe ₂ O ₃	10,68
MnO	2,51
SiO ₂	1,03
CaO	4,97
H ₂ O+CO ₂	33,61
MgO	5,57

Neben Spateisenstein waren mit CaCO₃, MnCO₃ und MgCO₃ verschiedene andere Karbonate vorhanden.

Versuchsdurchführung durch Wödlinger [20]:

Die Sideritprobe wurde in der Retorte bei 200 °C unter Stickstoffstrom getrocknet, wobei ein durchschnittlicher Masseverlust von 7 g (entspricht 2,3 %) festgestellt wurde. Anschließend erhöhte man die Temperatur auf die isotherme Versuchstemperatur. Die Versuchstemperatur wurde bis zum Erliegen der Reaktion gehalten. Die Durchflussmenge des Feedgases betrug 50 NI/h. Zur Bestimmung der Porosität wurde ein Pyknometer verwendet. Es wurden 15 Versuche im Temperaturbereich von 400-500 °C mit jeweils 300 g Probe durchgeführt. Der Zersetzungsgrad wurde gravimetrisch über den Versuchszeitverlauf bestimmt. Der finale Masseverlust betrug durchschnittlich 90 g. Somit wurde eine Skala von 0-100 % Zersetzungsgrad für einen Masseverlust von 7-90 g eingeführt.

Wödlinger [20] gelang durch Versuche zu folgenden Erkenntnissen:

- Bei höheren Temperaturen verläuft die endotherme Zersetzungsreaktion schneller.
- Das CO_2/CO -Verhältnis nimmt mit steigendem Umsatz ab.
- Für die Reaktionsordnungen $1/3$; $2/3$; und 1 wurde die Gleichung für die Geschwindigkeitskonstante k aufgestellt und mit dem Zersetzungsgrad als Funktion der Zeit gefittet.
- Mit dem grafischen Verfahren konnte eine Reaktionsordnung von $2/3$ festgestellt werden. Es wurde angemerkt, dass eine Reaktionsordnung von $2/3$ typisch für eine gegen das Innere eines Körpers fortschreitende Reaktion ist.
- Beim Auftragen der k -Werte über der Temperatur wurde ein S-Verlauf festgestellt. Dies wurde als Übergang des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes von Phasengrenzreaktion zu Diffusion interpretiert
- Die Versuchsergebnisse werden hinsichtlich der Wüstitbildung unter 570 °C diskutiert
- Die Porosität der Proben steigt mit der Versuchstemperatur bis ca. 450 °C auf $39,3\%$ und fällt dann wieder ab

Einfluss der Zusammensetzung der Gasphase auf den isothermen Zersetzungsvorgang:

Die Versuche wurden mit einer Kornklasse von 8-12 mm durchgeführt.

Versuche mit 20% CO + 80% N₂:

Die Proben wurden mit N_2 vorgetrocknet und erst bei Erreichen der isothermen Zersetzungstemperatur wurde CO zudosiert. Das Ende der Zersetzungsreaktion konnte nicht eindeutig festgestellt werden, da die Gewichtsabnahme aufgrund der reduzierenden Wirkung von CO nicht zum Stillstand kam und die Boudouard-Reaktion $2\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ beobachtet wurde. Der Endpunkt der Versuche wurde mit dem deutlichen Abflachen der Zersetzungskurve gleichgesetzt. Abgekühlt wurde wieder unter N_2 . Interpretation der Experimente durch Wödlinger [20]: Mit steigender Temperatur

(441-525 °C) verschiebt sich das Gleichgewicht der Boudouard-Reaktion zum CO. Die Reduktion durch CO erfolgt am Ende der Zersetzung.

Versuche mit 20% H₂ + 80% N₂:

Nach der Trocknung in N₂ wurde das reaktive Gas in die Retorte eingeleitet. Aufgrund der Messtechnik war die Bestimmung der Watergas-Shift-Reaktion nicht möglich. Interpretation der Experimente durch Wödlinger [20]: Ein Maximum der H₂-Abgaskonzentration konnte bei 434 °C beobachtet werden, dies wird als geringe Reduktionswirkung interpretiert. Der Gewichtsverlust und damit Zersetzungsgrad wird mit steigender Temperatur beschleunigt. Bei gleicher Temperatur wird die Zersetzung durch H₂ im Zustrom beschleunigt.

Versuche mit 20% CO₂ + 80% N₂:

Interpretation der Experimente durch Wödlinger [20]: Die Zersetzungstemperaturen und -geschwindigkeiten werden im Vergleich zu CO und H₂ erhöht.

2.8 Allgemeines zu gas-fest Reaktionen

Szekely et al. [21] stellt in seinem Buch viele Modelle zur Beschreibung von Gas-Feststoff-Reaktionen (heterogene Reaktionen) vor. Dabei wird das Einzelpartikelsystem im Gasstrom genauer betrachtet. In Abb. 2-4 werden die Schritte dargestellt, welche gewöhnlich bei einer heterogenen bzw. heterogen-katalytischen Reaktion ablaufen.

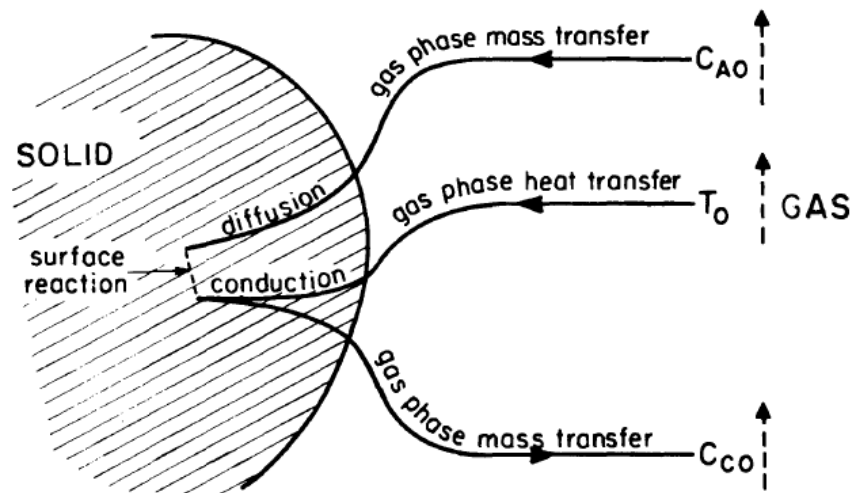


Abb. 2-4: Schematische Darstellung einer endothermen heterogenen Reaktion eines Partikels mit einem Gas [21]

Schritte einer heterogenen gas-fest Reaktion:

1. Konvektiver Transport des Reaktanden vom Bulk des Gasstromes zur Oberfläche des Feststoffpartikels
2. Diffusion des gasförmigen Reaktanden in die Poren der Feststoffmatrix, welche eine Mischung aus festen Reaktanden und Produkten sein kann
3. Adsorption des gasförmigen Reaktanden an der Oberfläche des Feststoffs
4. Chemische Reaktion an der Oberfläche
5. Desorption der gasförmigen Produkte von der Oberfläche des Feststoffs
6. Diffusion der gasförmigen Produkte durch die Poren der Feststoffmatrix
7. Konvektiver Transport der Produkte von der geometrischen Oberfläche in den Bulk des Gasstromes

Der langsamste Teilschritt in dieser Abfolge ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Sind die Diffusionsschritte im Vergleich zum Reaktionsschritt sehr schnell, herrscht ein Konzentrationsausgleich der Reaktanden zwischen Gasstrom und der Oberfläche. Ist hingegen die Reaktion viel schneller als der Diffusionsstrom, haben die Strömungsbedingungen einen wesentlichen Einfluss auf den Umsatz.

Wärmeübertragung:

Für exotherme oder endotherme Reaktionen kommt zusätzlich der Wärmetransport hinzu:

1. Konvektiver (und mögliche Strahlungs-) Wärmeübertragung zwischen Gasstrom und Oberfläche des Feststoffpartikels
2. Wärmeleitung im Inneren der festen Reaktanden-Produktmatrix

Strukturelle Veränderung durch chemische Reaktion:

Bei einer heterogenen Katalyse kann davon ausgegangen werden, dass sich die Struktur nicht ändert, aber bei den meisten Gas-Feststoff-Reaktionen findet eine chemische Reaktion, mit Änderung der Feststoffstruktur, statt. Der Reaktions- und Wärmetransportprozess kann zu strukturellen Veränderungen, wie Sintern, Quellen, Erweichung oder andere Veränderungen in der Porenstruktur, führen. Diese haben einen deutlichen Einfluss auf den Reaktionsumsatz.

2.9 Zusammenfassung des Literaturteiles

Duftschild lieferte in seiner Arbeit [4] die ersten Erkenntnisse über die thermische Zersetzung von Siderit vom Steirischen Erzberg. Er zeigte, dass der CO_2 -Partialdruck und Korngröße bei der thermischen Zersetzung eine große Rolle spielt. Seine Versuchsanordnung wurde für weitere Publikationen [6, 7] verwendet. Fleißner [6] zeigte die Abhängigkeit der Röstprodukte von der Rösttemperatur. Duftschild und Fleißner [7] führten Reduktionsversuche mit H_2 und abgeröstetem Siderit durch und geben an, dass eine Verringerung der Reduktionsarbeit und Ersparnis an Reduktionsgas nicht gegeben ist. Hanke [8] verglich das Verhalten von geröstetem und ungeröstetem Erz bei hochofenähnlicher Beanspruchung. Krieger [16] entwickelte eine spezielle Zersetzungsgleichung für FeCO_3 bei verschiedenen Temperaturen. In keiner der genannten Arbeiten wurde eine Analyse der festen Produktphase nach heutigem Stand der Technik durchgeführt.

In den historischen Literaturstellen sind interessante Ergebnisse und Anhaltspunkte erzielt worden. Durch die Arbeit von Krieger [16] kann der Zersetzungsbeginn von FeCO_3 mit 340 °C angenommen werden. In den damaligen Arbeiten wurde in der

Gasanalytik kein entstandenes CH_4 berücksichtigt. Es wurden nur Reaktionsgleichungen für die inerte Zersetzung entwickelt. Durch die damaligen Arbeiten kann jedoch eine Vorgehensweise für die weitere Untersuchungen gemacht werden. Durch Temperaturscans, also kontinuierliches Aufheizen und Halten, kann der Start der Reaktion herausgefunden werden. Der maximale Umsatz kann ebenfalls dadurch bestimmt werden, da durch die Gasanalytik die Produktkonzentration im Abgasstrom, in Kombination mit einer Feststoffanalyse, kontrolliert wird. Nach der Bestimmung des Temperaturfensters können Kalzinierversuche mit konstanter Temperatur durchgeführt werden. Auf diese Weise kann der Umsatz abhängig von Temperatur, Druck, Korngröße, Feedgaszusammensetzung und Volumenstrom bestimmt werden. Offensichtlich müssen also viele Versuche gemacht werden, um die Reaktion von Siderit unter reduzierenden Bedingungen genau zu beschreiben. In dem Buch von Szekeley et al. [21] werden viele Modelle vorgestellt, welche an Einzelpartikel Anwendung finden. Da über eine in-situ-Methanisierung von Siderit noch keine Arbeiten vorhanden sind, müssen erste Anhaltspunkte experimentell generiert werden.

3 Experimentelles

Die reduzierende Kalzinierung wurde in einem Fixbettreaktor untersucht. Am ICVT der Technischen Universität Graz steht dafür ein Rohrreaktor-Teststand zur Verfügung. Auf diesem Teststand wurden zuvor schon von Vorgängern [22, 23] Kalzinierungsversuche, u.a. mit Magnesit und Dolomit durchgeführt.

3.1 Experimenteller Aufbau

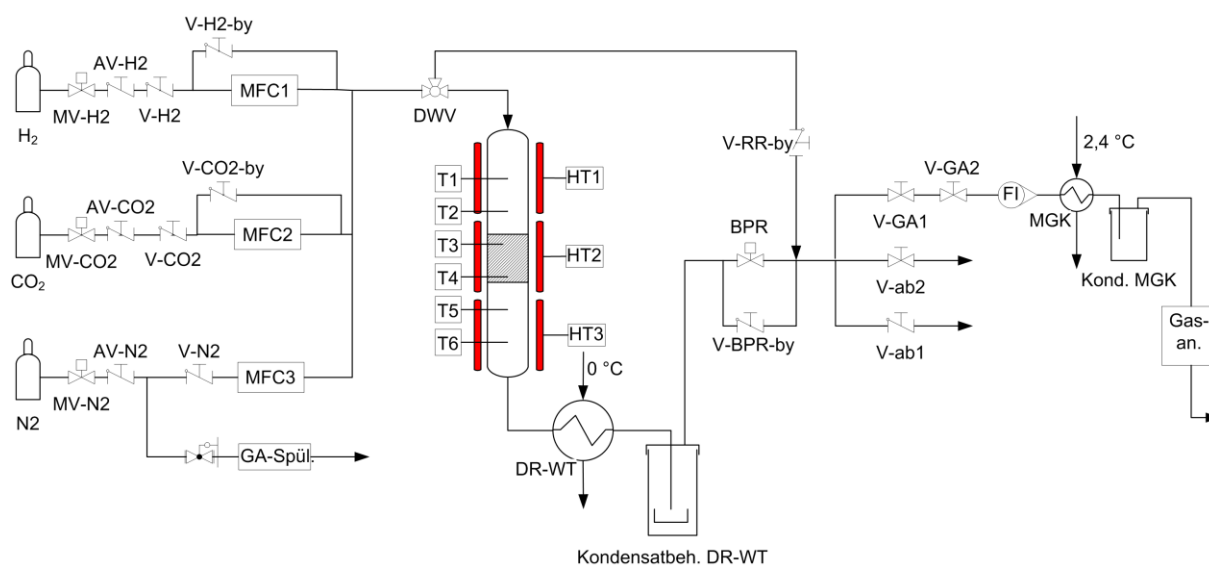


Abb. 3-1: R&I Fließschema der Rohrreaktor-Versuchsanlage

In Abb. 3-1 wird das R&I der Versuchsanlage dargestellt. Die Abkürzungen im R&I sind im Kapitel 9.5 beschrieben. Die Anlage wird von drei Druckgasflaschen gespeist. Für die Versuche dieser Arbeit wurden Wasserstoff H_2 und Stickstoff N_2 als Feedgase verwendet (Air Liquide, 99,999 %). Durch Druckminderer wurde manuell ein Vor-
druck von 20 bar eingestellt. Über zwei Absperrventile führt die Gasleitung zu den Mass Flow Controller (MFC). Die Durchflussmenge der Gase wird von den MFC geregelt. Die Gase gelangen danach zum beheizten Rohrreaktor, oder können über das Dreiwegeventil (DWV) in den Reaktor-Bypass geleitet werden. Im Reaktor reagiert das Gasgemisch mit der Erzprobe und es werden zusätzlich Produktgase frei. Die Produktgase werden nach Verlassen des Reaktors in einem Doppelrohrwärmetauscher (DR-WT) abgekühlt und etwaige flüssige Bestandteile, wie zum Beispiel Wasser, im Kondensatbehälter abgeschieden. Die entfeuchteten Gase gelangen danach zum Druckregelventil (BPR), welches den Druck im Reaktorsystem regelt. Bei

Versuchen unter atmosphärischen Bedingungen wird dieses über einen Bypass (V-BPR-by) umgangen.

Über einen analogen Rotameter (FI) gelangen die Gase in einen Messgaskühler (MGK), in dem die restliche Feuchte abgeschieden wird. Im Gasanalysator AO2020 (GA) wird die Gaszusammensetzung bestimmt und danach in den Abzug geleitet. Die Gaswaschflaschen dienen zur optischen Durchflusskontrolle.



Abb. 3-2: Versuchsanlage (1: Sperrventile; 2: MFC; 3: Rohrreaktor; 4: DR-WT mit Kondensatbehälter; 5: BPR; 6: MGK; 7: GA; 8: PC mit SCADA)

Der Reaktor hat eine aktive Länge von 800 mm und einen Innendurchmesser von 25 mm (Edelstahl T316). Die Heizung erfolgt elektrisch über einen dreisegmentigen Heizmantel, der an der Reaktorauswand montiert ist. Die Temperatur kann mit Hilfe von mehreren Temperaturmessstellen gemessen und geregelt werden. In einer Lanze im Inneren des Reaktors sind sechs Typ J Eisen/Kupfer-Nickel Thermoelemente, welche für Temperaturen von -20 bis +760 °C geeignet sind, angeordnet. Zur Messung der Heizflächentemperatur sind drei weitere Thermoelemente HT1-HT3 am

Reaktormantel angeordnet. Um die zu untersuchende Probe richtig zu erhitzen, befinden sich im Reaktorrinneren mehrere Abstandhalter. Mit diesen kann man die Position, abhängig von der Einsatzmenge und Kornklasse, mittig im Reaktor anordnen. Diese werden nach Befüllung des Probenmaterials von unten in den Reaktor geschoben. Es wurde immer eine Position zwischen Temperaturmessstelle T3 und T4 angestrebt. Über dem Einsatzmaterial befindet sich zur besseren Feedgasdurchmischung eine Spirale, welche mit der Lanze einen Reaktorteil formt. Der Einsatzbereich des Reaktors liegt bei Drücken von bis zu 350 bar bei Temperaturen bis 550 °C Innentemperatur.



Abb. 3-3: Foto von Reaktor mit geöffneten Heizmantel; Gasströmungsrichtung von oben nach unten



Abb. 3-4: Foto von Rohreaktor inkl. seiner Bestandteile im demontierten Zustand



Abb. 3-5: Schnitt von 3D-Reaktormodell

3.2 Sicherheit und Umweltschutz

Aufgrund des eingesetzten Wasserstoffes und der entstehenden Gase wurde besonders auf die Sicherheit bei der Prozessführung und Prozessüberwachung geachtet. Es wurde vor dem Arbeitsbeginn eine Sicherheitseinschulung durchgeführt und eine Standardvorgehensweise (SOP) für Notfälle bereitgestellt. Es wurde bei jedem Versuchsbeginn eine Dichtheitsüberprüfung durchgeführt. Der Versuchsaufbau befindet sich unter einem Laborabzug (siehe Abb. 3-2), welcher während Versuche immer geschlossen und eingeschaltet ist. Vor jedem Versuch wurde eine Inertisierung des gesamten Reaktorsystems mit Stickstoff durchgeführt. Dadurch wurde möglicher Sauerstoff, welcher mit Wasserstoff zu einer entzündbaren Atmosphäre vermischt werden könnte, ausgetrieben. Die in Kapitel 3.1 angeführten Druckgasflaschen wurden in einem G90 Druckgasflaschenschrank mit angeschlossenem Abzug gelagert.

Ein mobiler CO-Melder wurde unter dem Laborabzug positioniert, um Freiwerden von giftigem Kohlenmonoxid frühzeitig zu erkennen. Während der Experimente war zu jeder Zeit ein Operator bei der Versuchsanlage.

Verwendete Chemikalien mit H-Sätzen:

- Stickstoff (N₂): H280
- Wasserstoff (H₂): H220, H280
- Kohlenstoffmonoxid (CO): H220, H331, H360D
- Methan (CH₄): H220
- Kohlenstoffdioxid (CO₂)

3.3 Gasanalyse

Die Produktgase werden, wie in Kapitel 3.1 erwähnt, kontinuierlich und quantitativ mit Hilfe eines ABB Advance Optima 2020 (AO2020) analysiert. Mit diesem kann Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan und Wasserstoff im Messbereich 0,0-100,0 Vol.% detektiert werden. Die Messung der Produktgaskonzentration (CO, CO₂, CH₄) erfolgte mit Infrarotspektroskopie (Analysemodul: Infrarot-Photometer Uras26). Die Wasserstoffkonzentration wurde mit einem Wärmeleitfähigkeitsanalysator (Analysemodul: Caldos 27) bestimmt. Die Messergebnisse wurden in Volumsprozent (Vol.%) ausgegeben und im Softwareprogramm AIT Framework verfolgt und aufgezeichnet.

3.4 Versuchsdurchführung

Temperaturscans

Zielsetzung bei diesen Versuchen war das Temperaturfenster zu bestimmen, in dem die reduzierende Kalzinierung auftritt, und die Produktgaszusammensetzung zu verfolgen. Es wurden alle Kornklassen unter H₂- und N₂-Atmosphäre (9:1 H₂:N₂ bzw. 100% N₂) untersucht. Dazu wurde der Rohrreaktor mit 115 g des Einsatzmaterials beschickt und startend bei Raumtemperatur mit einem konstanten Temperaturgradient von 1,5 K/min auf 530 °C aufgeheizt. Der Gasdurchfluss wurde mit 500 sccm gewählt. Die Endtemperatur wurde für ca. 60 Minuten gehalten, um einen möglichst vollständigen Feststoffumsatz zu erreichen. Danach wurde der Reaktor mit N₂ gespült und über Nacht auf Raumtemperatur abgekühlt. Am nächsten Tag wurde die Probe gewogen und unter Stickstoff abgepackt. Bei Versuchen mit H₂-Atmosphäre wurde das im Kondensator gesammelte Kondenswasser gewogen und in Probenglä-

ser abgefüllt. Die Proben wurden später qualitativ analytisch untersucht. Zum Zeitpunkt des Verfassens dieser Arbeit, waren noch keine Ergebnisse der Flüssigphasenanalytik bekannt.

Parameterstudie

Der Reaktor wurde mit 60 bzw. 105 g Einsatzmaterial beschickt. Bei den Kornklassen 500-1000 wurde zusätzlich Glaswolle zur Probenfixierung verwendet. Mittels Abstandhaltern wurde der Beginn des Festbetts vom Reaktorausgang betrachtet bei T3 (340 mm über dem Reaktorausgang, siehe Abb. 9.6) festgelegt. Nach der Beschickung wurde der Reaktor im zusammengebauten Zustand in den Versuchstand eingesetzt. Die Anlage wurde vor dem Aufheizen mit N₂ gespült und auf Dichtheit geprüft. Das H₂:N₂-Verhältnis wurde über die MFC eingestellt. Bei Druckversuchen wurde nach dem Erreichen des Verhältnisses das Ventil V-BPR-by geschlossen, um Druck im Reaktor aufbauen zu können. Danach wurde das Druckregelventil BPR aktiviert. Die Reaktorheizung wurde im automatischen Modus betrieben, um ein möglichst schnelles Aufheizen zu gewährleisten. Nach Erreichen der Zieltemperatur wurde diese für sechs Stunden gehalten. Bei der Temperaturregelung diente die gemittelte Temperatur aus T3 und T4 als Sollwert.

3.5 Charakterisierung des Einsatzmaterials

Das zu untersuchende Feinerz wurde von der VA Erzberg zur Verfügung gestellt. Die Zusammensetzung der verwendeten Proben laut Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ist in Tab. 3-1 dargestellt.

Tab. 3-1: Elementaranalyse des verwendeten Ausgangsmaterials in Gew.% laut RFA

Korn- klasse	Proben-Nr.	Fe %	Ca %	Si %	Mg %	Mn %	Al %	S %	P %	Na %	K ₂ O %
0,5/1 mm	500-1E	33,17	4,10	2,71	2,14	1,98	0,358	0,036	0,024	0,013	0,577
	500-2E	33,41	4,02	2,69	2,15	2,00	0,356	0,040	0,023	0,013	0,569
	500-3E	33,43	4,10	2,71	2,16	1,98	0,366	0,037	0,023	0,013	0,570
	500-4E	33,54	4,05	2,68	2,15	1,98	0,361	0,041	0,023	0,013	0,565
	500-5E	33,55	4,06	2,68	2,15	1,99	0,361	0,036	0,024	0,013	0,567
	500-6E	33,43	4,00	2,66	2,15	1,97	0,358	0,037	0,023	0,013	0,569
	500-7E	33,25	4,17	2,71	2,15	1,96	0,358	0,036	0,024	0,013	0,578
	500-8E	33,26	4,12	2,71	2,17	1,97	0,361	0,036	0,023	0,013	0,564

	500-9E	33,47	4,17	2,67	2,15	1,98	0,356	0,037	0,023	0,013	0,574
	500-10E	33,48	4,11	2,69	2,16	1,98	0,358	0,036	0,024	0,013	0,564
	500-11E	33,50	4,12	2,71	2,16	1,98	0,361	0,039	0,024	0,013	0,579
1/2 mm	1000-1E	32,80	4,15	2,94	2,17	1,97	0,366	0,036	0,025	0,013	0,576
	1000-2E	32,86	4,09	2,88	2,18	1,97	0,358	0,036	0,024	0,013	0,567
	1000-3E	32,92	4,07	2,87	2,15	1,96	0,356	0,034	0,024	0,013	0,556
	1000-4E	33,07	4,10	2,84	2,15	1,97	0,349	0,031	0,022	0,013	0,558
2/5 mm	2000-1E	33,49	3,94	2,71	2,18	2,01	0,320	0,035	0,023	0,013	0,512
	2000-2E	33,39	3,74	2,85	2,15	2,01	0,349	0,038	0,022	0,013	0,557
5/10 mm	5000-1E	34,60	3,01	2,74	2,13	2,10	0,339	0,027	0,034	0,013	0,555
	5000-2E	32,63	3,64	3,21	2,15	1,98	0,409	0,041	0,027	0,014	0,630
	5000-3E	33,01	3,26	3,15	2,13	1,98	0,368	0,040	0,019	0,014	0,582
	5000-4E	33,45	3,87	2,61	2,18	1,94	0,339	0,037	0,033	0,013	0,533
	5000-5E	35,06	2,85	2,47	2,04	2,09	0,253	0,026	0,023	0,012	0,414
	5000-6E	34,40	3,44	2,55	2,21	2,07	0,282	0,030	0,029	0,012	0,469
	5000-7E	34,43	2,99	2,74	2,00	2,05	0,318	0,032	0,026	0,012	0,514
	5000-8E	33,49	3,77	2,55	2,24	1,97	0,313	0,033	0,021	0,013	0,496
	5000-9E	33,81	3,37	2,86	2,18	2,03	0,363	0,030	0,031	0,013	0,571
	5000-10E	31,77	4,99	3,01	2,20	1,88	0,351	0,029	0,022	0,013	0,536
	5000-11E	33,23	3,43	3,16	2,08	2,01	0,358	0,041	0,033	0,013	0,575
	5000-12E	33,91	3,61	2,72	2,23	2,02	0,303	0,042	0,024	0,013	0,483
	5000-13E	35,26	3,01	2,47	2,16	2,10	0,241	0,031	0,018	0,012	0,397
	5000-14E	32,20	4,85	2,74	2,35	1,91	0,330	0,031	0,025	0,013	0,507
	5000-15E	32,15	4,27	2,98	2,33	1,92	0,346	0,035	0,024	0,013	0,551
	5000-16E	33,76	3,80	2,68	2,16	2,01	0,311	0,036	0,021	0,013	0,500

3.6 Bestimmung der Schüttdichte und Schütthöhe

Um eine ideale Regelung der Temperatur im Reaktor gewährleisten zu können, muss die exakte Position der eingefüllten Erzprobe bekannt sein. Für die Einwaage der Proben wurden die Schüttdichten und daraus die Höhe des Bettes bestimmt. Bei der Temperaturregelung kann somit die am nächsten liegende Temperaturmessstelle verwendet werden. In der Tab. 3-2 wird die Schüttdichte der unterschiedlich verwendeten Kornklassen dargestellt. Für die Bestimmung der Schüttdichte wurde ein 100

ml Messzylinder verwendet. Dieser wurde tariert, sechs Mal bis zur 100 ml Markierung gefüllt und gewogen.

Tab. 3-2: Schüttdichten der verwendeten Kornklassen

Nr.	Kornklasse		Schüttdichte g/cm^3
	d_u mm	d_o mm	
500	0	500	1,71
1000	500	1000	1,69
2000	1000	2000	1,67
5000	2000	5000	1,67

Mit Hilfe der Schüttdichte kann dann die Höhe des Probenfestbettes durch Gl. (3-1) berechnet werden.

$$h = \frac{4}{\pi \cdot (d_a^2 - d_i^2)} \cdot \frac{m}{\rho} \quad (3-1)$$

In der folgenden Tab. 3-3 wird die Höhe im Rohrreaktor abhängig von Einwaage und Schütthöhe angeführt. Die Werte wurden nach Gl. (3-1) berechnet. Für den Innendurchmesser des Rohrreaktors d_a wurde 25 mm und für den Außendurchmesser der Temperaturlanze d_i wurde 6 mm eingesetzt. Die Schüttdichten der Kornklassen unterscheiden sich nicht wesentlich.

Tab. 3-3: Schüttungshöhen im Rohrreaktor (RR)

Schüttdichte g/cm^3	Einwaage g	Höhe im RR mm
1,70	104	132
1,69	104	133
1,67	104	135
1,67	104	135
1,70	60	76
1,69	60	77
1,67	60	78
1,67	60	78

Bei einer Einwaage von 104 g ergibt sich eine über die Schüttdichten gemittelte Höhe von 134 mm. Da durch den Einsatz der Abstandhalter das Festbett bei 340 mm über dem Reaktorausgang beginnt, ergibt sich, dass sich der Mittelpunkt der Schüttung 67 mm über Messstelle T3 und 35 mm unter Messstelle T4 befindet. Für die Einwaage von 60 g ergeben sich eine Höhe von 77 mm und eine Position des Mittel-

punktes der Schüttung von 38,5 mm über Messstelle T3 und 63,5 mm unter Messstelle T4. In Abb. 3-6 sind die Abstände zu den Messstellen dargestellt.

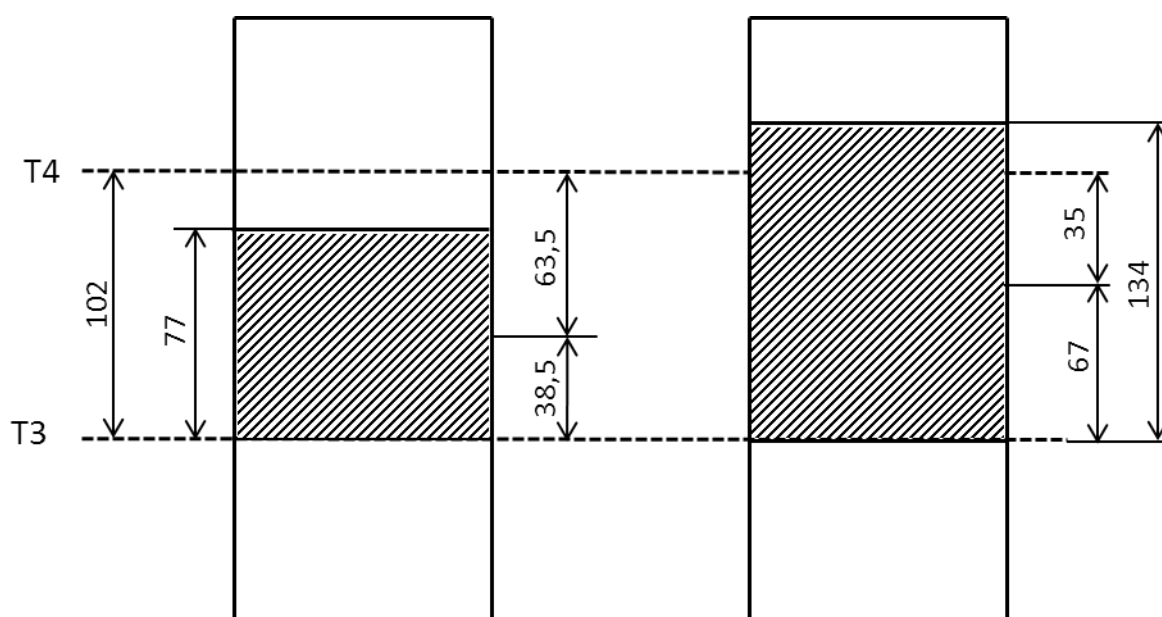


Abb. 3-6: Festbettabmessungen und Abstände zu Messstellen

3.7 Statistische Versuchsplanung der Parameterstudie

Für die Untersuchung der reduzierenden Kalzinierung wurde die statistische Versuchsplanung (engl.: Design of Experiments - DoE) verwendet [22,23]. Mit Hilfe dieser Methode kann mit möglichst wenigen Versuchen (Einzelexperimenten) die Auswirkungen von mehreren Einflussfaktoren (Parameter) auf Zielgrößen ermittelt werden. Die Einflussfaktoren sind dabei die unabhängigen Variablen und die Zielgrößen sind die abhängigen Variablen. Bei Versuchen durch intuitives Ändern der Variablen oder nach dem Prinzip „trial and error“ wird nur durch Zufall ein optimales Versuchsergebnis erreicht. Für die Beschreibung der reduzierenden Kalzinierung muss der Einfluss von sechs Parametern untersucht werden: Druck, Temperatur, Einwaage, Korngröße, Gaszusammensetzung im Feed und Feedstrom. Um mit einem möglichst geringen Versuchsaufwand möglichst viel über die Zusammenhänge von Einflussparametern zu erfahren, wird ein 2k-teilfraktioneller Versuchsplan (fractional factorial design) verwendet. Es wird eine Reihe von Versuchen mit variierenden Einflussgrößen erstellt, wobei nicht alle Einstellkombinationen durchgeführt werden. Es muss angemerkt werden, dass nicht alle Wechselwirkungen aufgelöst werden können. Für den Fall von sechs Parametern und zwei Stufen (levels) je Parameter, ergeben sich bei einem teilfraktionellen Versuchsplan ($= 2^{6-1}$) 32 Versuche. Dies entspricht der

Hälfte der Versuche, die bei einem vollfraktionellen Versuchsplan durchgeführt werden müsste. In Tab. 3-4 wird der 2^{6-1} - teilfraktionelle Versuchsplan dargestellt.

Tab. 3-4: 2^{6-1} teilfraktioneller Versuchsplan mit $2^5=32$ möglichen Kombinationen, -1 = untere Stufe, +1 = obere Stufe eines Parameters

Faktoren	A	B	C	D	E	F=ABCDE
Nr.	Druck	Temperatur	Einwaage	Kornklasse	Verh. H ₂ :N ₂	Feedstrom
-	bar	°C	g	mm	-	sccm
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	-1	-1	1
3	-1	1	-1	-1	-1	1
4	1	1	-1	-1	-1	-1
5	-1	-1	1	-1	-1	1
6	1	-1	1	-1	-1	-1
7	-1	1	1	-1	-1	-1
8	1	1	1	-1	-1	1
9	-1	-1	-1	1	-1	1
10	1	-1	-1	1	-1	-1
11	-1	1	-1	1	-1	-1
12	1	1	-1	1	-1	1
13	-1	-1	1	1	-1	-1
14	1	-1	1	1	-1	1
15	-1	1	1	1	-1	1
16	1	1	1	1	-1	-1
17	-1	-1	-1	-1	1	1
18	1	-1	-1	-1	1	-1
19	-1	1	-1	-1	1	-1
20	1	1	-1	-1	1	1
21	-1	-1	1	-1	1	-1
22	1	-1	1	-1	1	1
23	-1	1	1	-1	1	1
24	1	1	1	-1	1	-1
25	-1	-1	-1	1	1	-1
26	1	-1	-1	1	1	1
27	-1	1	-1	1	1	1
28	1	1	-1	1	1	-1
29	-1	-1	1	1	1	1
30	1	-1	1	1	1	-1
31	-1	1	1	1	1	-1
32	1	1	1	1	1	1

Der Parameter F (Feedstrom) wurde mit dem Generator $F = A \cdot B \cdot C \cdot D \cdot E$ eingestellt. Mit diesem Versuchsplan ist eine Analyse der Haupteffekte und von 2-Faktor-

Wechselwirkungen möglich. In Tab. 3-5 werden die gewählten Werte für die Stufen aufgelistet.

Tab. 3-5: Versuchsparameter mit oberen und unteren Stufenwerten

Bezeichnung	Variable	-	+	Einheit
Überdruck	P_{RR}	0	8	bar
Temperatur	$T_{mid,FZ}$	350	375	°C
Einwaage	m_{FZ}	60	104	g
Verhältnis $H_2:N_2$	$r_{H_2:N_2,F}$	60:40	90:10	-
Feed	F	500	867	sccm
Kornklasse	KK_{FZ}	0.5-1.0	5-10	mm

Die folgenden Zielgrößen wurden ausgewertet:

- Relativer Umsatz
- Relative CH_4 -Ausbeute
- Relative CO-Ausbeute

Bei der Methode des 2k-teilfraktionellen Versuchsplanes können Haupteffekte (A, B, C, etc.) und gegebenenfalls 2-fach Wechselwirkungen (AB, AC, AD, etc.) betrachtet werden. Die definierende Beziehung für das Design ist $I = ABCDEF$ (I = Einheitsvektor). Infolgedessen ist jeder Haupteffekt gleichgesetzt mit einer 5-Faktor Wechselwirkung (z.B.: $Y_A \rightarrow A + BCDEF$) und jede 2-Faktor Wechselwirkung gleichgesetzt mit einer 4-Faktor Wechselwirkung (z.B.: $Y_{AB} \rightarrow AB + CDEF$). 3-Faktor Wechselwirkungen sind weniger aussagekräftig, deshalb könnte man mit A, B, C, AB, AC, etc. relativ gute Aussagen treffen. Die Effekte haben die gleichen Einheiten wie die Zielgrößen, da sie nach Gl. (3-2) mit den Faktoren +1 bzw. -1 multipliziert und danach addiert werden. Mit Gl. (3-2) wird der Haupteffekt A vom Umsatz X berechnet. A_i sind dabei die Einzelfaktoren (+1, -1) und X_i die Umsätze der einzelnen Versuche.

$$A = \frac{\sum_{i=1}^n (A_i \cdot X_i)}{n} \quad (3-2)$$

In dieser Masterarbeit wurde die Lenth Methode [26] für die Bestimmung der Signifikanz von Haupteffekten und Wechselwirkungen verwendet. Diese kann für nicht wiederholte Versuchsreihen verwendet werden. Bei dieser Methode geht man von einer bestimmten Anzahl unabhängiger Effekte, mit gleicher Varianz aus. „Der Pseudo-

Standard Fehler (PSE) wird nach dieser bestimmt. Es wird zuerst der Medianwert der absoluten Effekte bestimmt und dann $S_0 = 1,5 \times Median$. Anschließend werden alle geschätzten Effekte von mehr als $2,5 \times S_0$ ausgeschlossen, und der neue Mittelwert und $PSE = 1,5 \times Median$ berechnet. Nach der Bestimmung des PSE-Werts, wird er mit einem Faktor $t_{0,95,d}$ multipliziert. Dieser wird aus den Tabellen der Quantile der t-Verteilung, für die gemeinsamen Werte von m und der Freiheitsgrade ($d = 31$) $d=m/3$, gesucht. Damit wird nun die Fehlergrenze (Referenzlinie) für die Effekte abgeschätzt.“ ([28], S.529) Die Effekte, die die Referenzlinie überschreiten sind als signifikant zu betrachten. Im Gegensatz, sind alle anderen Effekte auf zufällige statistische Fehler zurück zuführen [27]. Zur Darstellung der Ergebnisse werden zwei Arten von Diagrammen verwendet.

Pareto – Diagramm

Mit dem Pareto-Diagramm (siehe Abb. 4-8) kann die Signifikanz der Effekte anschaulich dargestellt werden. In diesem werden die absoluten Effekte in Balkenform angeführt.

Wahrscheinlichkeitsnetz – Diagramm

Eine andere Möglichkeit der Veranschaulichung bietet das Wahrscheinlichkeitsnetz – Diagramm (siehe Abb. 4-9). Mit diesem Diagramm kann die Größe und die statistische Signifikanz von Haupt- und Wechselwirkungseffekten aus einem zweistufigen faktoriellen Versuchsplan verglichen werden. Die Anpassungslinie gibt an, wo die Punkte erwartet würden, wenn keine Effekte auftreten. Liegt ein Punkt abseits der Linie, ist dies ein signifikanter Effekt. Positive Effekte sind rechts und negative Effekte sind links des Abszissen-Ursprungs aufgetragen. Die Ordinate ist logarithmisch ausgeführt damit die Anpassungslinie eine Gerade formt.

4 Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen

4.1 Temperaturscans

Die Versuchsdurchführung der Temperaturscans wurde bereits in Kap. 3.4 erläutert. In Abb. 4-1 wird exemplarisch ein Produktgaskonzentrationsverlauf und Temperaturverlauf unter Stickstoff in Abhängigkeit der Zeit dargestellt.

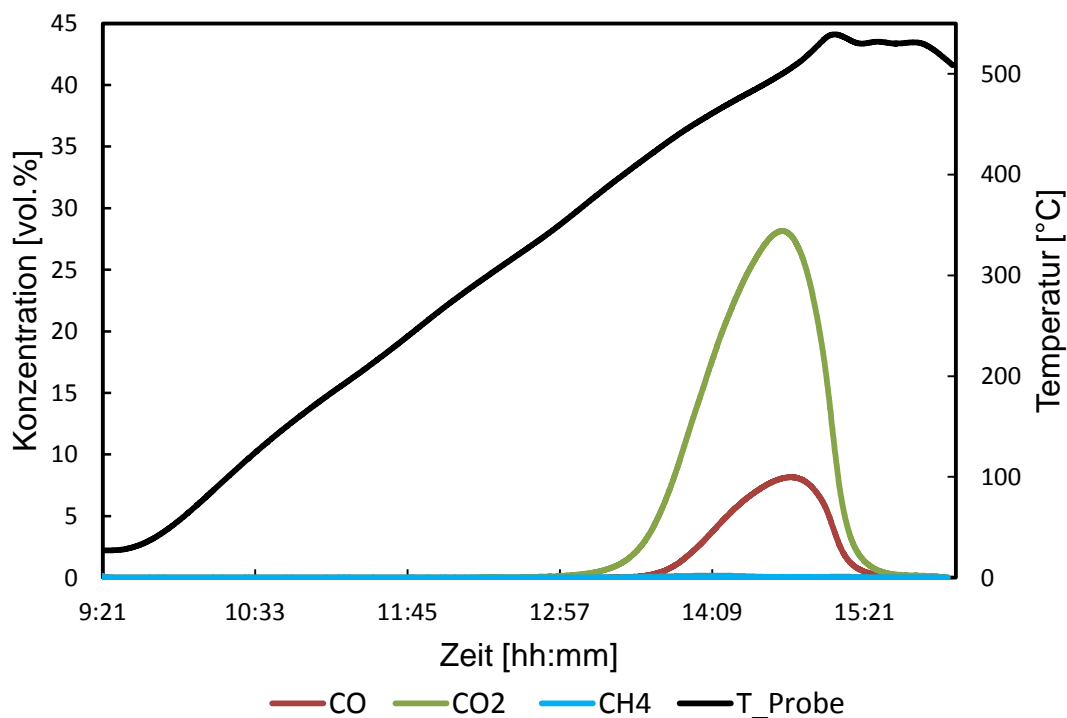


Abb. 4-1: Temperaturscan von Probe 5000-1E bei 25-530°C, Umgebungsdruck und 500 sccm N₂

Bei der Betrachtung der Produktgaskonzentrationsverläufe in Abb. 4-1 ist ersichtlich, dass zuerst CO₂ ab ca. 330 °C freigesetzt wird. Dieser Vorgang kann durch Gl. (2-2) beschrieben werden. In einer bei ca. 380 °C ablaufenden Reaktion (siehe Gl. (2-3)) wird zusätzlich CO freigesetzt. Es könnten auch folgende Reaktionen Gl. (4-1) und (4-2) auftreten:



Abb. 4-2 zeigt exemplarisch eine kontinuierliche Aufheizung der Probe unter Wasserstoff. Bei diesem Versuch wurde die gleiche Kornklasse, Einwaage und der glei-

che Temperaturgradient verwendet. Neben CO_2 und CO , wird hier auch CH_4 detektiert.

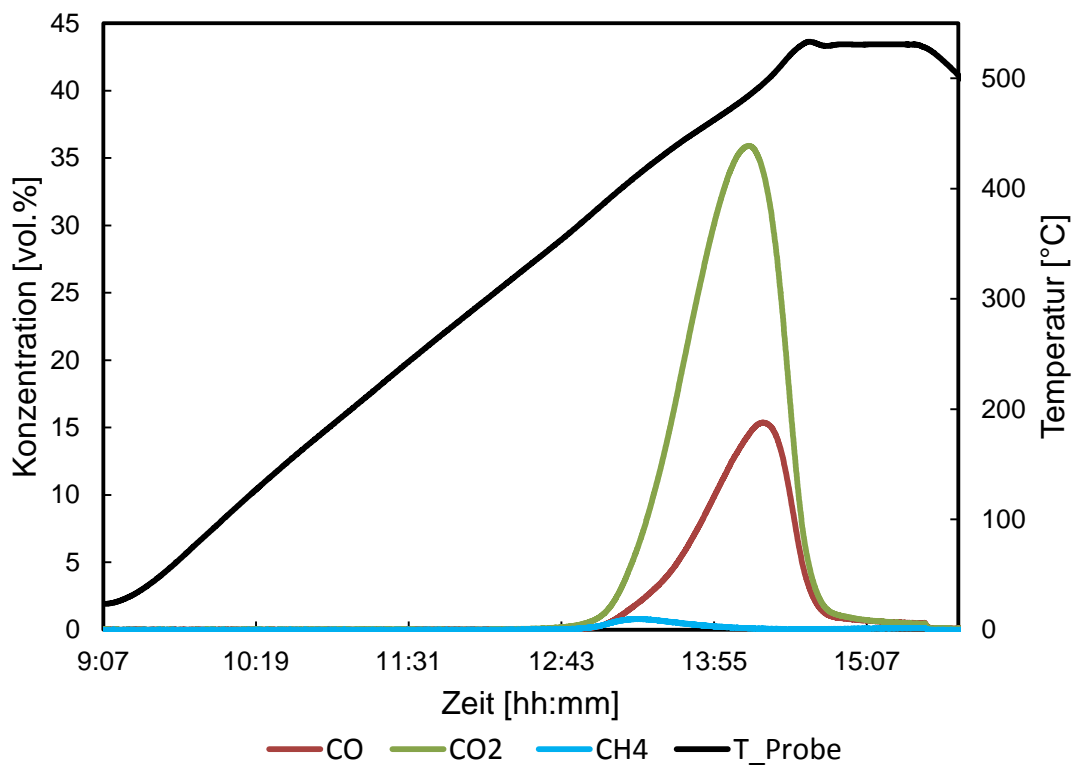


Abb. 4-2: Temperaturscan von Probe 5000-2E bei 25-530 $^{\circ}\text{C}$, Umgebungsdruck und 450 scc m H_2 und 50 sccm N_2 (9:1 H_2/N_2)

In Abb. 4-3 wird der CH_4 – Konzentrationsverlauf vergrößert dargestellt. Dabei ist interessant, dass nach fast vollständiger Kalzinierung die CH_4 -Konzentration wieder steigt. Dies kann durch eine heterogenkatalytische Umwandlung von CO_2 zu CH_4 am festen Reaktionsprodukt der Kalzinierung erklärt werden.

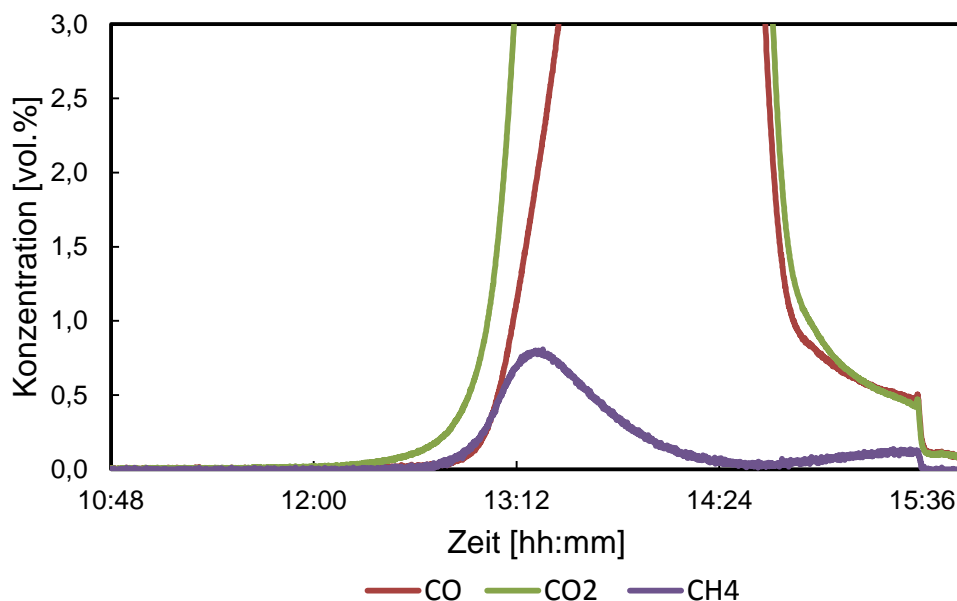


Abb. 4-3: Temperaturscan von Probe 5000-2E bei 25-530°C, Umgebungsdruck und 450 sccm H₂ und 50 sccm N₂ (9:1 H₂/N₂), vergrößerter Bereich

Es wurden Temperaturscans von allen Kornklassen unter inerter und reduzierender Atmosphäre durchgeführt. Deren Produktgaskonzentrationsverläufe werden in Abb. 4-4 und Abb. 4-5 dargestellt. Bei inerter Reaktionsführung (Abb. 4-4) ist der Beginn der Reaktionen unabhängig von der Kornklasse. Die Freisetzungsgeschwindigkeit ist bei kleiner Kornklasse höher und nimmt mit der Kornklasse ab. Unter H₂ – Atmosphäre findet der Start der CO₂ - Freisetzung bei der gleichen Temperatur wie unter N₂ statt. Der Höhepunkt der Gasfreisetzung wird bei kleineren Kornklassen bereits bei niedrigeren Temperaturen erreicht. Die Temperaturbereiche bei inerten und reduzierenden Bedingungen beginnen bei ca. 310 °C, deshalb wurde für die folgenden Versuche der Parameterstudie ein Temperaturbereich von 350 – 375 °C gewählt. Die Masseverluste bei vollständig ablaufender Kalzinierung des FeCO₃-Anteils werden in Tab. 4-1 gezeigt.

Tab. 4-1: Masseverluste bei den Temperaturscans verschiedener Kornklassen; Probenbezeichnung: 1E → N₂, 2E → H₂

Probe	inert		reduzierend	
	g	Gew. %	g	Gew. %
500-1E/2E	31,70	27,57	38,75	33,69
1000-1E/2E	31,44	27,34	38,51	33,49
2000-1E/2E	31,87	27,66	38,8	33,74
5000-1E/2E	30,30	26,30	37,66	32,73

Bei inerter Reaktionsführung kann angenommen werden, dass der gesamte Anteil des FeCO_3 im Feinerz kalziniert wurde. Das entspricht einem Umsatz von 100 %. Bei reduzierender Reaktionsführung finden zusätzlich eine Reduktion der entstandenen Eisenoxide und eine Kalzinierung des Ankeritanteils statt, was zu einem höheren Masseverlust führt.

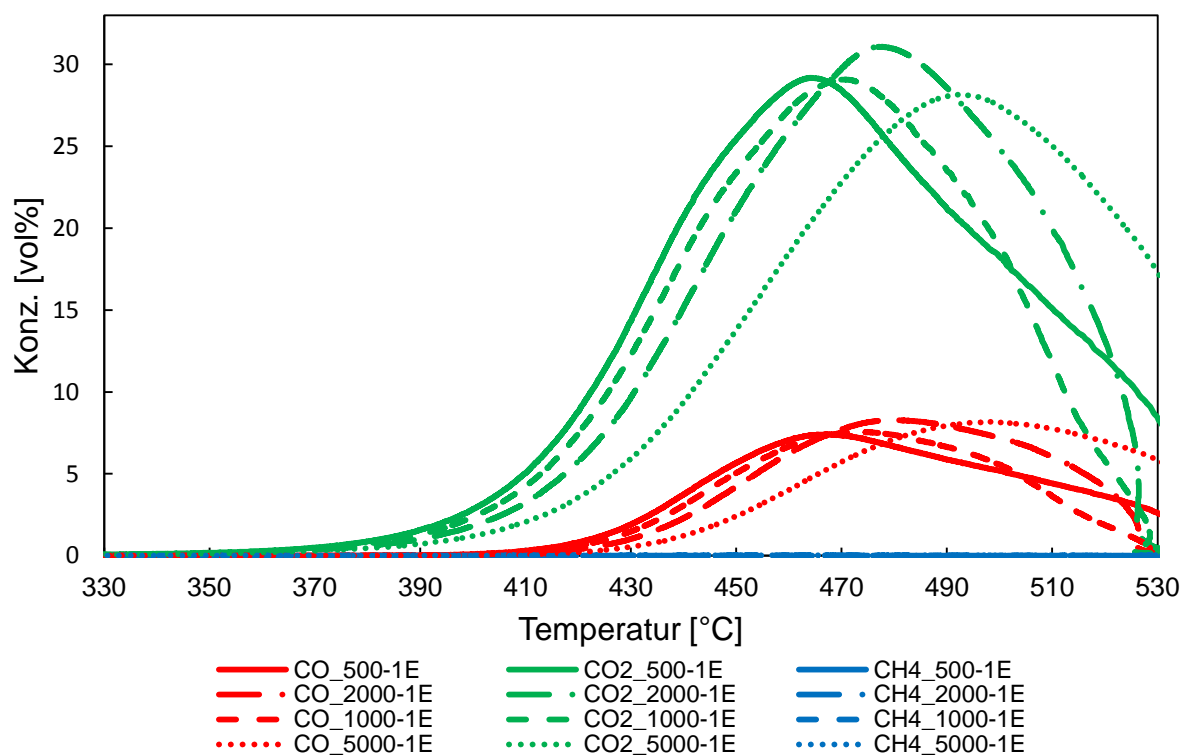


Abb. 4-4: Produktgaskonzentrationsverlauf von Temperaturscan-Versuchen unter N_2 -Strom bei Umgebungsdruck

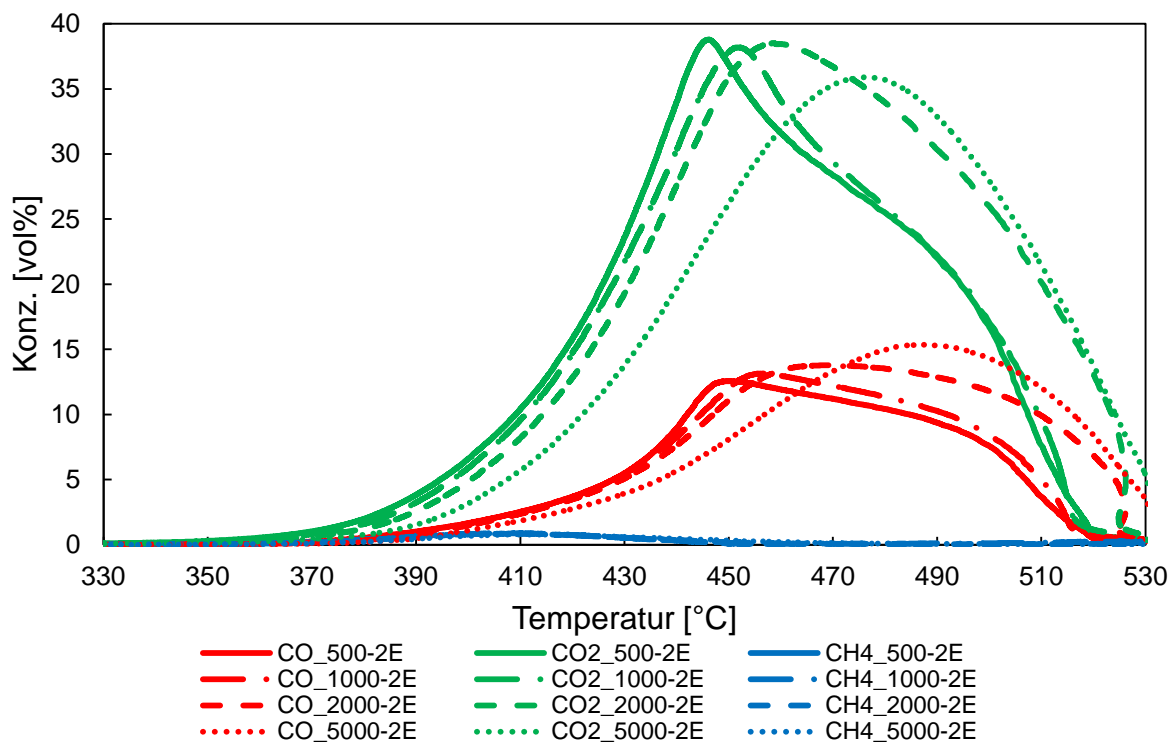


Abb. 4-5: Produktgaszusammensetzung von Temperaturscan-Versuchen unter H_2 -Strom bei Umgebungsdruck

4.2 Ansatz zur Bestimmung der Zusammensetzung der festen Produkte

Bei der inerten Kalzinierung von $FeCO_3$ können drei stabile Eisenoxide gebildet werden: FeO , Fe_3O_4 und Fe_2O_3 . Bei der reduzierenden Kalzinierung kann zusätzlich elementares Eisen entstehen. Im Folgenden soll ein Ansatz dargestellt und diskutiert werden, bei dem mittels Analyse der Gaszusammensetzung und kontrollierter Oxidation des kalzinierten $FeCO_3$ die formale Zusammensetzung des bei der Kalzinierung entstanden FeO_{1+x} bestimmt wird.

- **Bestimmung der Zusammensetzung über das $CO:CO_2$ -Verhältnis**

Es wurde folgende allgemeine Gleichung Gl. (4-3) [28] verwendet, mit Hilfe derer man über die Zusammensetzung der produzierten Gase auf die formale Zusammensetzung des gebildeten Eisenoxids schließen kann.



mit $x = \frac{\alpha}{1+\alpha}$

wobei α für das Verhältnis von CO zu CO₂ steht, welches über die Gasanalyse zugänglich ist. Für das Verhältnis α wurden die experimentell bestimmten Gasmengen in mmol verwendet. FeO_{1+x} soll dabei als formale Zusammensetzung des Eisenoxids verstanden werden. Die berechneten Produktgasverhältnisse und die formale Zusammensetzung des entstandenen Eisenoxids ist in Tab. 4-2 dargestellt.

Tab. 4-2: Produktgasverhältnisse α und Übergangseisenoxid FeO_{1+x} der Temperaturscans

Probe	Atmosphäre		α (CO/CO ₂)	1+x
	H ₂ [%]	N ₂ [%]		
500-1P	0	100	0,228	1,186
500-2P	90	10	0,308	1,236
1000-1P	0	100	0,233	1,189
1000-2P	90	10	0,326	1,246
1000-3P	50	50	0,311	1,237
1000-4P	30	70	0,300	1,231
2000-1P	0	100	0,241	1,194
2000-2P	10	90	0,338	1,253
5000-1P	0	100	0,262	1,207
5000-2P	10	90	0,392	1,281

Überprüfung des Ansatzes durch kontrollierte Oxidation

Es wird angenommen, dass die Kalzinierung laut Gl. (4-3) vollständig abläuft. Dem entsprechend liegt FeO_{1+x} als Produkt vor. Dieses wird kontrolliert im Muffelofen (300-350 °C, mind. 180 Minuten) in Luft oxidiert. Es wird eine vollständige Oxidation des FeO_{1+x} zum Fe₂O₃ oder Fe₃O₄ angenommen.

Durch Vergleichen der Masse vor und nach der Oxidation kann die Menge an O₂ zur Oxidation von FeO_{1+x} im Gefüge bestimmt werden. Es wird angenommen, dass 75 Gew.% der eingewogenen Proben FeCO₃ entspricht. Die Ergebnisse sind in Tab. 5-2 dargestellt.

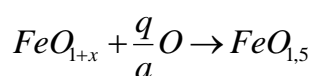
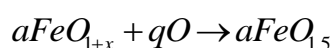
*Tab. 4-3: Daten der Oxidationsversuche im Muffelofen inkl. Massenzunahmen
(Temp.: 300-350 °C, Luft-Atmosphäre, Umgebungsdruck)*

Probe	Atmosphäre		Einwaage g	Δm ¹	Δm
	H ₂ [%]	N ₂ [%]		g	Gew. %
500-1P	0	100	26,0956	0,8644	3,31
500-2P	90	10	25,0459	3,0135	12,03
1000-1P	0	100	27,6493	0,9536	3,45
1000-2P	90	10	29,1802	3,7208	12,75
1000-3P	50	50	27,6041	2,6261	9,51
1000-4P	30	70	26,0956	2,0278	7,77
2000-1P	0	100	10,8566	0,2977	2,74
2000-2P	10	90	11,6269	1,3874	11,93
5000-1P	0	100	12,7204	0,3583	2,82
5000-2P	10	90	12,6567	1,2087	9,55

Es wurden auch die unter H₂ reduzierend kalzinierten Proben im Muffelofen oxidiert. Bei reduzierender Atmosphäre entsteht bei der Reaktion neben CO₂ und CO auch CH₄, deshalb müsste für die Erfassung des FeO_y-Gehalts ein anderer Ansatz gewählt werden. Anhand der Ergebnisse ist ersichtlich, dass unter reduzierenden Bedingungen wesentlich mehr FeO in der festen Produktphase sein muss. Es wird auch vermutet, dass die gebildeten metastabilen Eisenoxide oder Eisenkarbonat direkt zu elementarem Eisen reduziert werden.

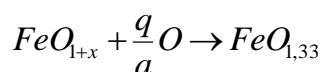
Berechnungsschema:

Fall 1: Gesamtes Eisenoxid wird in Fe₂O₃ (=FeO_{1,5}) umgewandelt → y_{Fe₂O₃} berechnen



$$y_{Fe_2O_3} = 1,5 - \frac{q}{a}$$

Fall 2: Gesamtes Eisenoxid wird in Fe₃O₄ (=FeO_{1,334}) umgewandelt → y_{Fe₃O₄} berechnen



$$\text{O-Bilanz: } y_{Fe_3O_4} = 1,33 - \frac{q}{a}$$

¹ Massezunahme entspricht Sauerstoffaufnahme

Die Ergebnisse beider Ansätze werden in Tab. 4-4 dargestellt,

Tab. 4-4: Vergleich der Berechnung von $1+x$ für FeO_{1+x} über die Gaszusammensetzung (Spalte $1+x$) und die Oxidation (Spalte $y_{Fe_2O_3}$ und $y_{Fe_3O_4}$) y_i

Nr.	Probe	Reak.-Atm.	$1+x$	$y_{Fe_2O_3}$	$y_{Fe_3O_4}$
-	-	-	-	-	-
1	500-1P	Inert	1,186	1,180	1,010
2	500-2P	Red.	1,236	0,338	0,168
3	1000-1P	Inert	1,189	1,167	0,997
4	1000-2P	Red.	1,246	0,269	0,099
5	1000-3P	Red.	1,237	0,599	0,429
6	1000-4P	Red.	1,231	0,772	0,602
7	2000-1P	Inert	1,194	1,235	1,065
8	2000-2P	Red.	1,253	0,348	0,178
9	5000-1P	Inert	1,207	1,228	1,058
10	5000-2P	Red.	1,281	0,578	0,408

Ein Vergleich der beiden Ansätze ist in Abb. 4-6 dargestellt. Für die reduzierende Kalzinierung muss, wie weiter oben dargestellt, ein alternativer Ansatz entwickelt werden. Bei der inerten Kalzinierung kann sowohl über die Gasanalyse als auch über die kontrollierte Oxidation ein vergleichbares Ergebnis für die Zusammensetzung des Eisenoxids FeO_{1+x} erzielt werden, wenn davon ausgegangen wird, dass bei der Oxidation Fe_2O_3 als stabilstes Oxid gebildet wird.

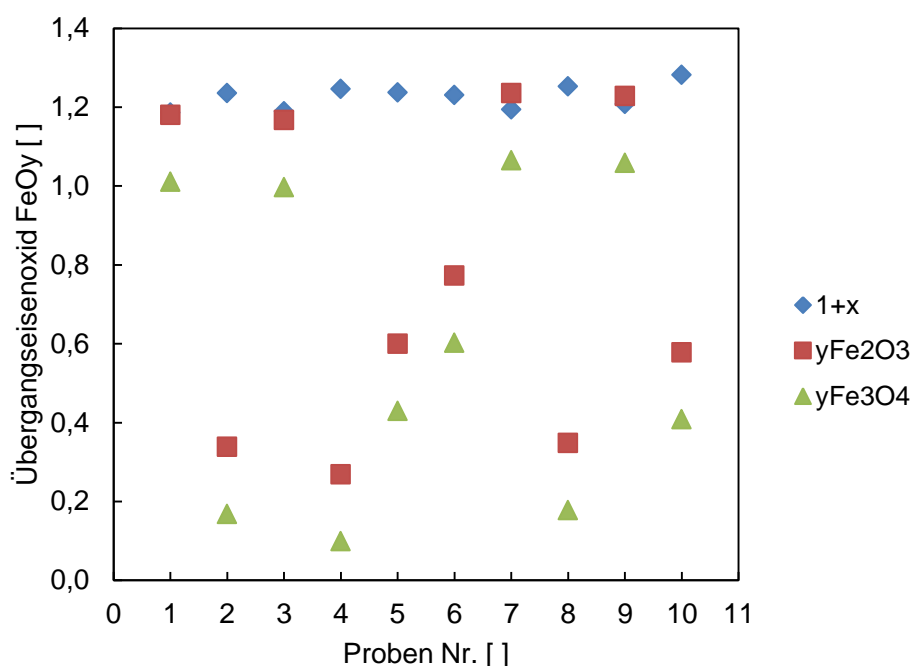


Abb. 4-6: Übereinstimmung der Ansätze für die Metalloxidbeschreibung

Gegenüberstellung von tatsächlicher Auswaage und berechneter Auswaage

Die Proben der Temperaturscanversuche wurden durch die VA Erzberg nasschemisch analysiert. Die Übertragbarkeit der RFA der Einsatzmaterialien auf die nasschemische Analyse der Produkte ist laut wechselseitiger Validierung durch die VA Erzberg gegeben. In Tab. 4-5 wird der Eisengehalt der Feinerzproben vor und nach den Temperaturscanversuchen dargestellt. FeO_{1+x} steht für den berechneten Eisengehalt nach der Kalzinierung. BS steht für den berechneten Anteil der Begleitstoffe im Produkt. Es wurde angenommen, dass FeCO_3 , MgCO_3 und MnCO_3 im Einsatzmaterial in die Oxide FeO_{1+x} , MgO und MnO umgewandelt wird CaCO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 und K_2O bleiben im Produkt als solche erhalten.

Tab. 4-5: Fe-Gehalt Edukt/Produkt, Differenz zw. Auswaage und berechnetem Wert

Edukt	H ₂	Fe _{Edukt}	Fe _{Produkt}	1+x	FeO _{1+x}	BS	Diff. zur Auswaage
-	%	Gew.%	Gew.%	-	g	Gew.%	Gew.%
500-1E	0	33,17	45,12	1,186	50,35	27,84	6,13
500-2E	90	33,41	49,5	1,236	51,11	27,60	3,23
1000-1E	0	32,80	45,35	1,189	50,80	28,65	4,92
1000-2E	90	32,86	47,42	1,246	49,22	28,29	1,33
1000-3E	50	32,92	46,58	1,237	49,67	28,11	1,22
1000-4E	30	33,07	46,27	1,231	50,17	28,12	2,33
2000-1E	0	33,49	45,57	1,194	50,96	27,25	6,14
2000-2E	90	33,39	48,96	1,253	50,70	27,16	2,18
5000-1E	0	34,60	42,66	1,207	48,75	24,89	13,28
5000-2E	90	32,63	47,78	1,281	50,55	28,09	1,60

4.3 Parameterstudie

Es wurden 32 Versuche, mit den in Tab. 3-5 aufgelisteten Parametern, durchgeführt. Die Experimente wurden in zufälliger Reihenfolge laut der Beschreibung in Kap. 3.4 durchgeführt. Durch die Aufzeichnung der Gaskonzentrationen und des Durchflusses konnte eine Bilanzierung durchgeführt werden und ein Vergleich mit dem tatsächlichen Masseverlust, und damit dem Feststoffumsatz, erfolgen.

Bilanzierung der Reaktionsprodukte [23]

Um die entstandenen Produktgasmengen mit den tatsächlichen Massenverlusten vergleichen zu können, wurden diese anhand der diskret aufgezeichneten Daten berechnet. Die Daten wurden in Volumenprozent (vol.%) alle fünf Sekunden aufgezeichnet. Es wurde bereits von Vorgängern [23] die Bilanz Gl. (4-4) aufgestellt, welche übernommen wurde.

$$\Delta n = p v_{i,P} \cdot \frac{p v_{N_2,F}}{p v_{N_2,P}} \cdot \dot{F} \cdot \Delta t \cdot \frac{1}{v_{mol}} \cdot \frac{1}{6 \cdot 10^6} \quad (4-4)$$

Dabei ist das Verhältnis von Stoffmengenanteil X_i zu Volumenanteil $p v$ in Prozent gleich, und kann deshalb direkt eingegeben werden. v_{mol} ist das Volumen eines Mols eines idealen Gases. Zur Veranschaulichung wird ein Fall durchgerechnet (CO):

Berechnungsbeispiel:

Feedzusammensetzung X_i : 90,1 % H₂; 9,9 % N₂

Produktzusammensetzung: 1,51 % CO; 2,98 % CO₂; 2,01 % CH₄; 10,05 % N₂;
83,45 % H₂;

$$\Delta n = 1,51 \cdot \frac{9,9}{10,05} \cdot 500 \cdot 5 \cdot \frac{1}{24,414} \cdot \frac{1}{6 \cdot 10^6} = 2,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol CO}$$

Durch Summation von Δn über die Versuchszeit kann die Gesamtmenge an CO, CO₂ und CH₄ berechnet werden.

Berechnung relativer Umsatz

Allgemein gibt der relative Umsatz X an, welcher Anteil einer Komponente reagiert hat. Für das Abflauen der vollständigen Zersetzungsreaktion, also 100 % Umsatz,

wurde ein Masseverlust Δm_{\max} von 27,5 Gew.% gewählt. Dieser Wert wurde bei einem Aufheizexperiment bestimmt, bei dem die Zersetzungsreaktion vollständig abgelaufen war. Der Umsatz wurde nach Gl. (4-5) berechnet.

$$X_i = \frac{\Delta m_i}{\Delta m_{\max}} \cdot 100\% \quad (4-5)$$

Berechnung relative Ausbeute

Die relative Ausbeute gibt allgemein das Verhältnis von dem gebildeten Produkt zur maximalen möglichen Menge an Produkt an. In diesem Fall wird die relative Ausbeute Y nach folgenden Gl. (4-6) und Gl. (4-7) definiert. n steht dabei für das gebildete Produkt in mmol.

$$Y_{CH_4,i} = \frac{n_{CH_4,i}}{n_{CH_4,i} + n_{CO,i} + n_{CO_2,i}} \cdot 100\% \quad (4-6)$$

$$Y_{CO,i} = \frac{n_{CO,i}}{n_{CH_4,i} + n_{CO,i} + n_{CO_2,i}} \cdot 100\% \quad (4-7)$$

Ergebnisse der Versuchsreihe

In der folgenden Tab. 4-6 werden alle Einflussparameter und die wichtigsten Zielgrößen aufgelistet. Die Verläufe der Produktkonzentrationen sind in Abb. 9-1 bis Abb. 9-32 dargestellt (siehe Anhang 9.2).

Tab. 4-6: Einflussparameter mit $FeCO_3$ -Umsatz, CH_4 -Ausbeute und CO -Ausbeute

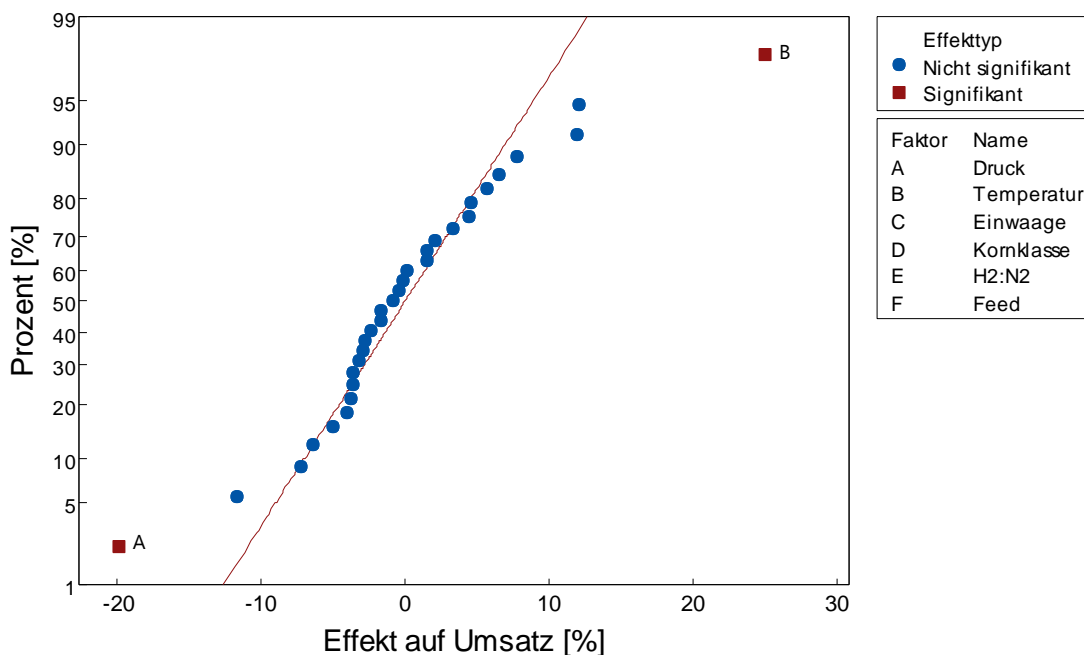
Faktor	A	B	C	D	E	F	X_i	Y_{CH_4}	Y_{CO}
Nr.	Druck	Temp.	Einwaage	Kornkl.	Verh. $H_2:N_2$	Feed	Umsatz	CH_4 -Ausb.	CO -Ausb.
-	bar	°C	g	mm	-	sccm	%	%	%
1	0	350	60	0,5-1,0	60:40	500	22,18	37,69	15,26
2	8	350	60	0,5-1,0	60:40	867	9,85	59,39	6,19
3	0	375	60	0,5-1,0	60:40	867	87,64	17,66	21,70
4	8	375	60	0,5-1,0	60:40	500	20,40	50,64	8,69
5	0	350	104	0,5-1,0	60:40	867	23,82	37,14	15,35
6	8	350	104	0,5-1,0	60:40	500	3,09	51,85	7,65
7	0	375	104	0,5-1,0	60:40	500	40,40	13,57	20,36
8	8	375	104	0,5-1,0	60:40	867	21,13	50,38	8,80
9	0	350	60	5-10	60:40	867	13,38	62,49	12,52
10	8	350	60	5-10	60:40	500	4,76	62,22	4,95
11	0	375	60	5-10	60:40	500	3,09	51,85	7,65
12	8	375	60	5-10	60:40	867	33,27	58,99	8,13

13	0	350	104	5-10	60:40	500	10,95	46,14	15,05
14	8	350	104	5-10	60:40	867	5,13	59,98	6,02
15	0	375	104	5-10	60:40	867	39,20	26,92	23,99
16	8	375	104	5-10	60:40	500	13,02	54,90	7,01
17	0	350	60	0,5-1,0	90:10	867	35,53	49,43	11,60
18	8	350	60	0,5-1,0	90:10	500	6,25	62,86	4,70
19	0	375	60	0,5-1,0	90:10	500	71,82	20,98	18,70
20	8	375	60	0,5-1,0	90:10	867	38,73	59,42	6,45
21	0	350	104	0,5-1,0	90:10	500	20,00	41,09	11,89
22	8	350	104	0,5-1,0	90:10	867	7,38	62,99	4,44
23	0	375	104	0,5-1,0	90:10	867	74,40	21,19	18,77
24	8	375	104	0,5-1,0	90:10	500	14,33	56,57	6,36
25	0	350	60	5-10	90:10	500	13,16	62,17	9,93
26	8	350	60	5-10	90:10	867	10,62	75,10	2,84
27	0	375	60	5-10	90:10	867	59,27	47,33	19,16
28	8	375	60	5-10	90:10	500	24,44	61,94	5,88
29	0	350	104	5-10	90:10	867	12,58	60,15	10,36
30	8	350	104	5-10	90:10	500	3,82	62,93	3,51
31	0	375	104	5-10	90:10	500	35,13	30,03	19,68
32	8	375	104	5-10	90:10	867	27,09	64,18	5,20

Statistische Auswertung

In diesem Abschnitt wird die Auswertung der statistischen Versuchsplanung mittels in den in Kap. 3.7 beschriebenen Berechnungen und Diagrammarten beschrieben. Alle Werte der DoE-Analyse sind im Anhang 9.3 in Tab. 9-1 bis Tab. 9-3 aufgelistet.

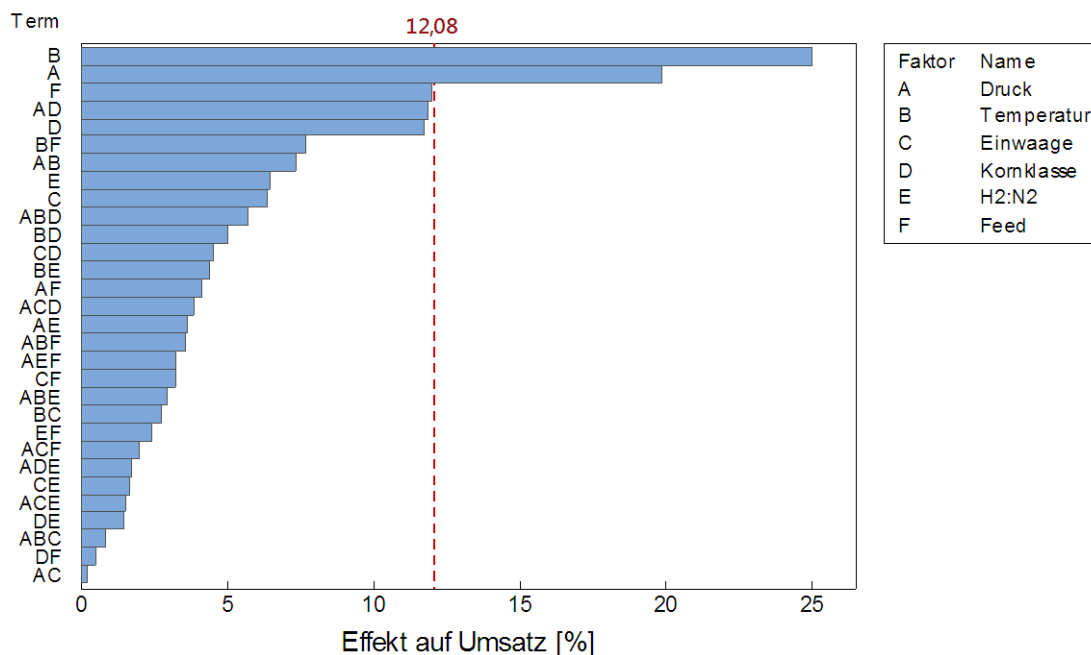
Zielgröße Umsatz:



Lenth-PSE = 5,445

Abb. 4-7: Wahrscheinlichkeitsnetz (Standard-Normalverteilung) für die Zielgröße Umsatz

Die Quadrate in Abb. 4-8 geben signifikante Terme an. Druck (A) ist positiv und Temperatur (B) ist negativ signifikant.

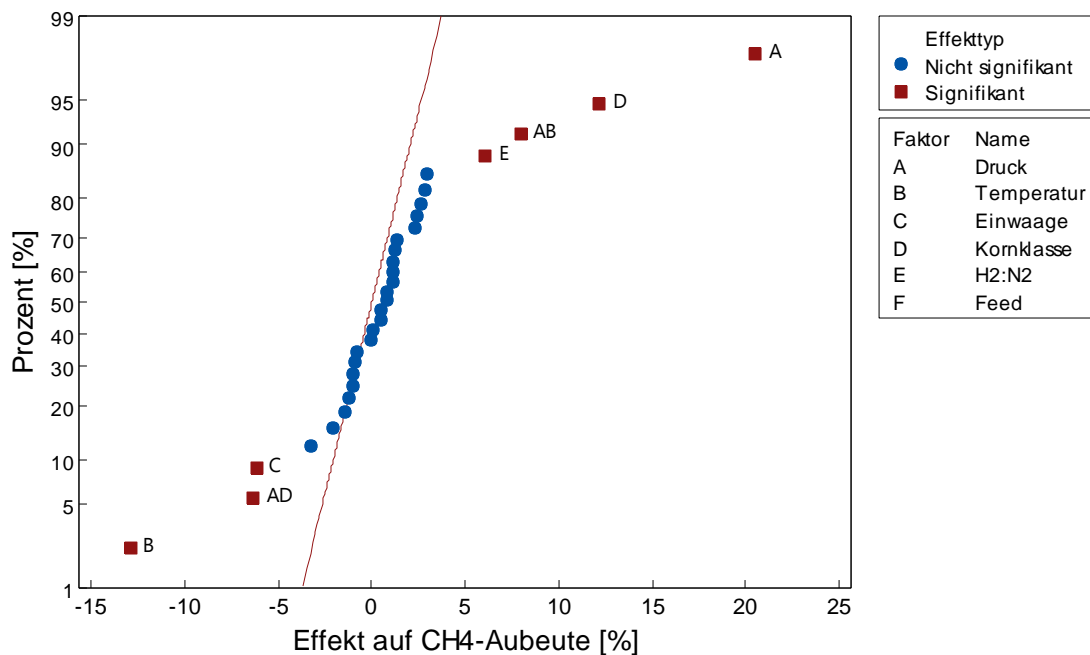


Lenth-PSE = 5,445

Abb. 4-8: Pareto-Diagramm der Effekte (Umsatz)

Abb. 4-8 zeigt den absoluten Wert der Effekte im Pareto-Diagramm an. Alle Effekte, die die Referenzlinie (= Standardfehler nach Lenth [26]) überschreiten sind signifikant. Feed (F), Druck*Kornklasse (AD) und Kornklasse (D) unterschreiten knapp die Referenzlinie. Welche Effektwerte negativ oder positiv sind, ist in Tab. 9-1 aufgelistet.

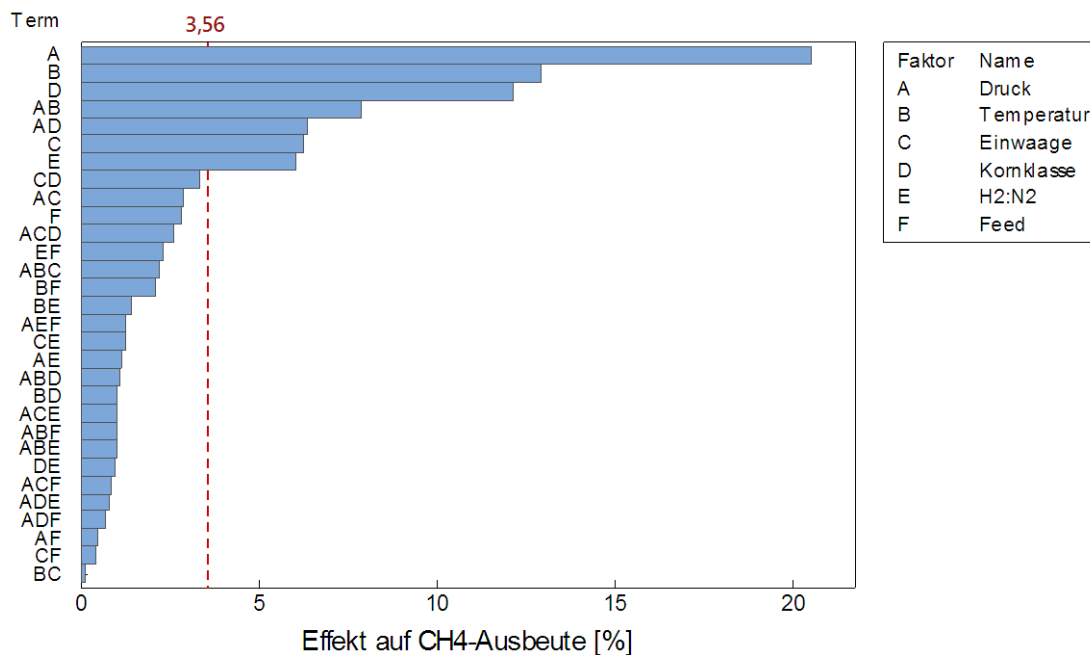
Zielgröße CH_4 -Ausbeute:



Lenth-PSE = 1,60594

Abb. 4-9: Wahrscheinlichkeitsnetz (Standard-Normalverteilung) für die Zielgröße CH_4 -Ausbeute

Die Quadrate in Abb. 4-9 zeigen, dass Druck (A), Kornklasse (D), Druck*Temperatur (AB), Feedgaszusammensetzung H₂:N₂ (E) positiv und Einwaage (C), Druck*Kornklasse (AD), Temperatur (B) negativ signifikant sind.

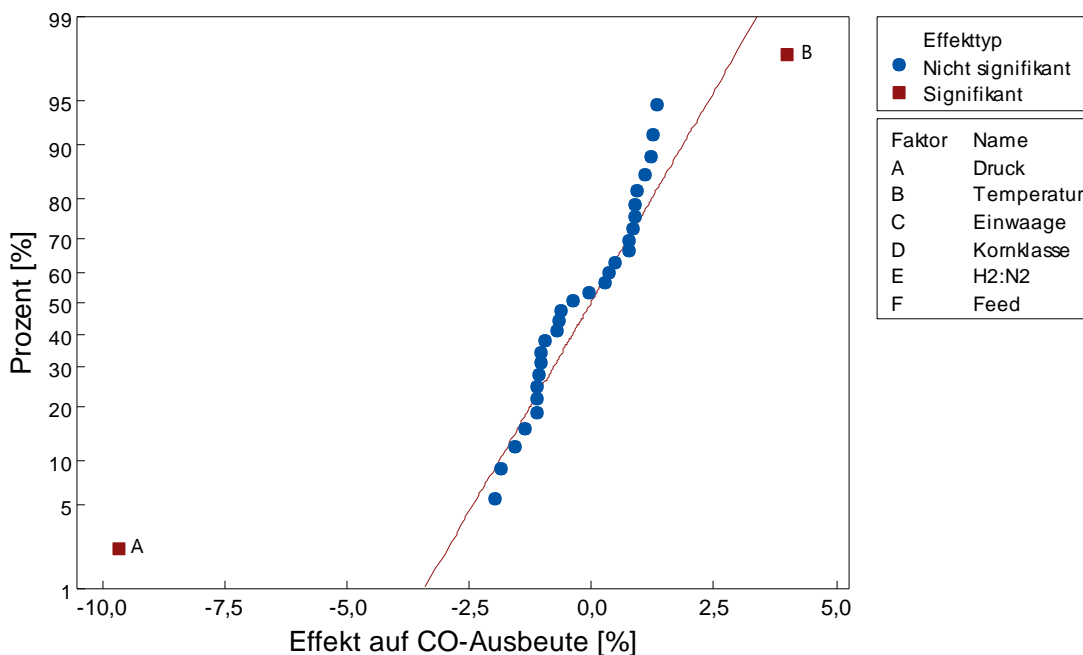


Lenth-PSE = 1,60594

Abb. 4-10: Pareto-Diagramm der Effekte (CH₄-Ausbeute)

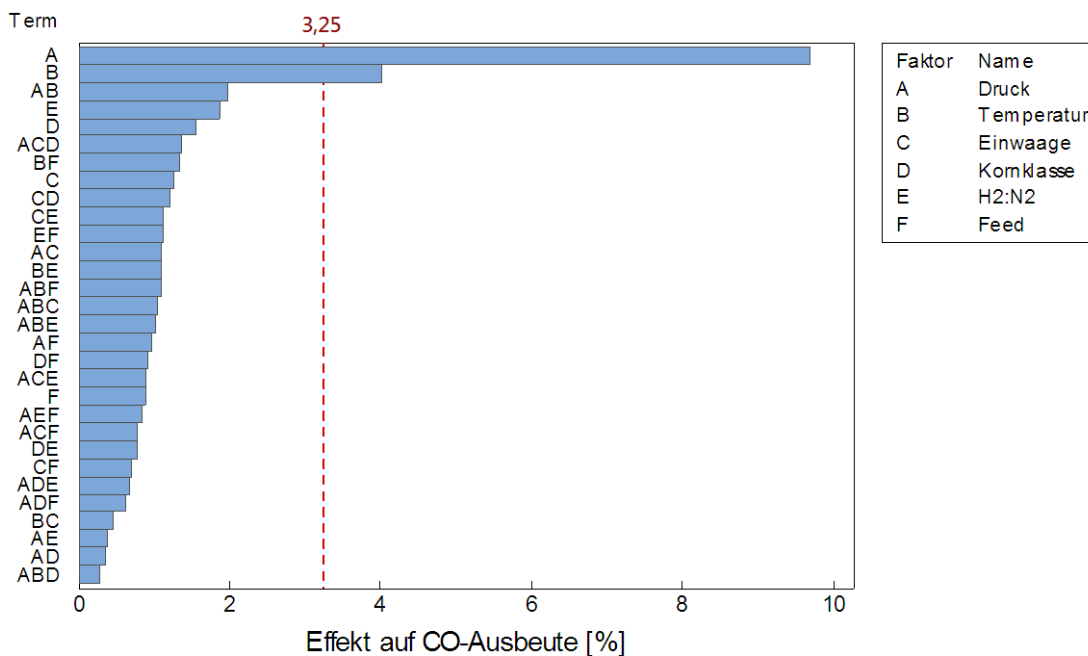
Abb. 4-10 zeigt, dass Druck (A), Kornklasse (D), Druck*Temperatur (AB), Feedgaszusammensetzung H₂:N₂ (E), Einwaage (C), Druck*Kornklasse (AD) und Temperatur (B) die Referenzlinie überschreiten. Welche Effektwerte negativ oder positiv sind, ist in Tab. 9-2 aufgelistet.

Zielgröße CO-Ausbeute:



Lenth-PSE = 1,46344

Abb. 4-11: Wahrscheinlichkeitsnetz (Standard-Normalverteilung) für die Zielgröße CO-Ausbeute



Lenth-PSE = 1,46344

Abb. 4-12: Pareto-Diagramm der Effekte (CO-Ausbeute)

Druck (A) und Temperatur (B) wirken sich signifikant auf die CO-Ausbeute aus (siehe Abb. 4-11 und Abb. 4-12). Welche Effektwerte negativ oder positiv sind, ist in Tab. 9-3 aufgelistet.

Diskussion der Produktgas- und Temperaturverläufe

In den Produktgasverläufen wird als Ursprung der x-Achse das Erreichen der isothermen Heiztemperatur (350 bzw. 375 °C) definiert. Dabei wurde die mittlere Temperatur von T3 (Temperatur unterhalb der Schüttung) und T4 (Temperatur oberhalb der Schüttung) als Richtgröße genommen. Die Ausregelzeit der Regelgröße (T_{Ist}) zur Führungsgröße (T_{Iso}) ist relativ lang, deshalb wurde als $T\text{-Start} = T_{Iso} - dT$ verwendet. Für dT wurde 1 °C gewählt. In den Diagrammen werden CO₂, CO und CH₄-Konzentration in Vol.% angezeigt. Diese repräsentieren die entstandenen Produktgase. Außerdem werden noch die Temperaturen T3, T4 und „Mid Heater“ (Oberflächentemperatur des Reaktorrohrs im Zentrum des mittleren Heizelements) dargestellt. In der Abbildungsbeschriftung sind die wichtigsten Parametereinstellungen sowie die Versuchsbezeichnung aufgelistet. Die Versuchsreihenfolge in Tab. 4-6 entspricht der Abbildungsreihenfolge in Kap. 9.2. (Vers.-Nr. 1 → Abb. 9-1) In dieser Diskussion sollen nun erste Informationen über den Reaktionsablauf gewonnen werden.

Bei allen Versuchen konnte ein Temperaturgradient über die Schüttung festgestellt werden. Diese Temperaturdifferenz bewegte sich zwischen 2 °C (Abb. 9-21) und 6 °C (Abb. 9-23). In den Diagrammen ist erkennbar, dass der Gradient erst nach 60 bis 120 min, ab Erreichen der isothermen Zersetzungstemperatur, konstant ist. Es gibt aber Ausnahmen. Beim Versuch Nr. 23 (Abb. 9-23) erreicht die Temperaturdifferenz keinen konstanten Wert. Die Heiztemperatur „Mid Heater“ steigt über den gesamten Versuch konstant an.

Bei 32 Versuchen ist es schwierig jeden Versuch einzeln zu beschreiben. Deshalb werden ähnliche Versuchsverläufe in Typen eingeteilt. Es können fünf Versuchsverläufe beschrieben werden (siehe Tab. 4-7). Es scheint als prägen Druck, Temperatur und teilweise die Kornklasse die Form der Produktgasverläufe.

Tab. 4-7: Einteilung der Produktgasverläufe mit Einflussparametern

Typ	Druck	Temperatur	Kornklasse	Nr. (Tab. 4-6)
-----	-------	------------	------------	----------------

-	bar	°C	mm	-
I	0	375	-	3,7,15,19,23,31
II	0	350	0,1-0,5	1,5,21
III	8	375	-	4,8,12,16,20,24,28,32
IV	8	350	-	2,6,10,11,14,18,22,30
V	0	350	5-10	9,13,17,25,26,29

Ein Beispiel für Typ I wird in Abb. 4-13 dargestellt. Dieser Reaktionsverlauf ist durch eine hohe Temperatur und Atmosphärendruck definiert. Ein signifikanter Einfluss von Kornklasse, Feed, Feedzusammensetzung und Einwaage auf Reaktionsverlauf-Typ I ist nicht gegeben. Es soll angemerkt werden, dass diese Parameter sehr wohl Einfluss auf Konzentrationsverlauf, Umsatz und relative Ausbeute haben, jedoch nicht auf das Erscheinungsbild des Konzentration-Zeit-Verlaufes.

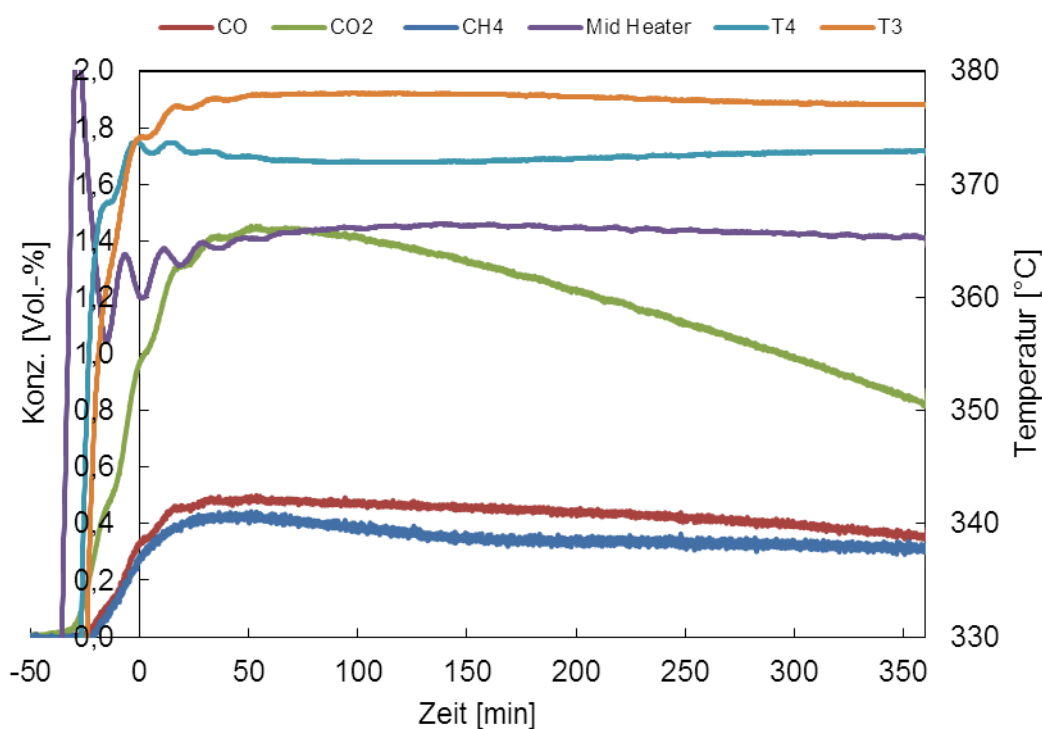


Abb. 4-13: TYP I-Bsp.: Vers.-Nr.3, Probe 500-9E, $T=375^{\circ}\text{C}$, $P_U=0\text{bar}$, $H_2:N_2=6:4$, 60g , $F=867\text{sccm}$, $K=0.1-0.5\text{mm}$, $t_{iso}=6\text{h}$, Iso.30

Die CO- und CH₄-Konzentrations-Zeit-Kurven von Typ I-Reaktionsverläufen sind fast ident. Die CO₂-Konzentration ist signifikant höher als die CO- und CH₄-Konzentration. Grund dafür ist die hohe Temperatur und der niedrige Druck. Durch die hohe Temperatur wird die Sideritzersetzung zu CO₂ begünstigt. Die CO- und CH₄-Bildung wird erst zeitlich versetzt zur CO₂ Bildung beobachtet. Dies kann als Folgereaktion interpretiert werden. Das CH₄/CO₂-Verhältnis ist kleiner eins. Bei Typ I – Reaktionstypen ist der Temperaturgradient über der Schüttung am größten und

verläuft nicht konstant. Das CH_4/CO -Verhältnis bleibt über die Zeit konstant. Es tritt also eine CO_2 -Methanisierung Gl. (4-8), CO -Methanisierung Gl. (4-9) und eine Reverse Wassergas-Shift-Reaktion (RWGS) Gl. (4-10) auf.

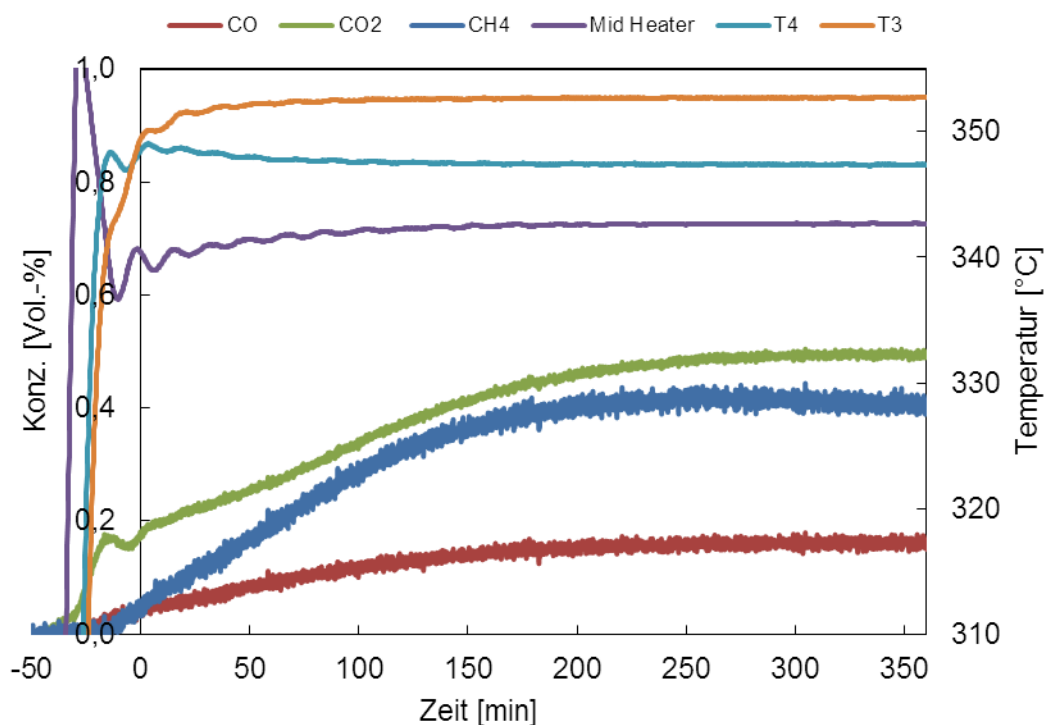


Abb. 4-14: TYP II-Bsp.: Vers.-Nr.1, Probe 500-4E, $T=350^\circ\text{C}$, $P_U=0\text{bar}$, $\text{H}_2:\text{N}_2=6:4$, 60g , $F=500\text{sccm}$, $K=0.1-0.5\text{mm}$, $t_{\text{iso}}=6\text{h}$, Iso.18

In Abb. 4-14 wird ein repräsentatives Beispiel für Reaktionsverlauf Typ II dargestellt. Dieser Verlauf ist durch niedrige Temperatur, kleine Kornklasse und Atmosphärendruck gekennzeichnet. Das gesamte CH_4/CO -Verhältnis bewegt sich zwischen zwei und sechs. Das CH_4/CO_2 -Verhältnis ist wie bei Typ I kleiner eins.

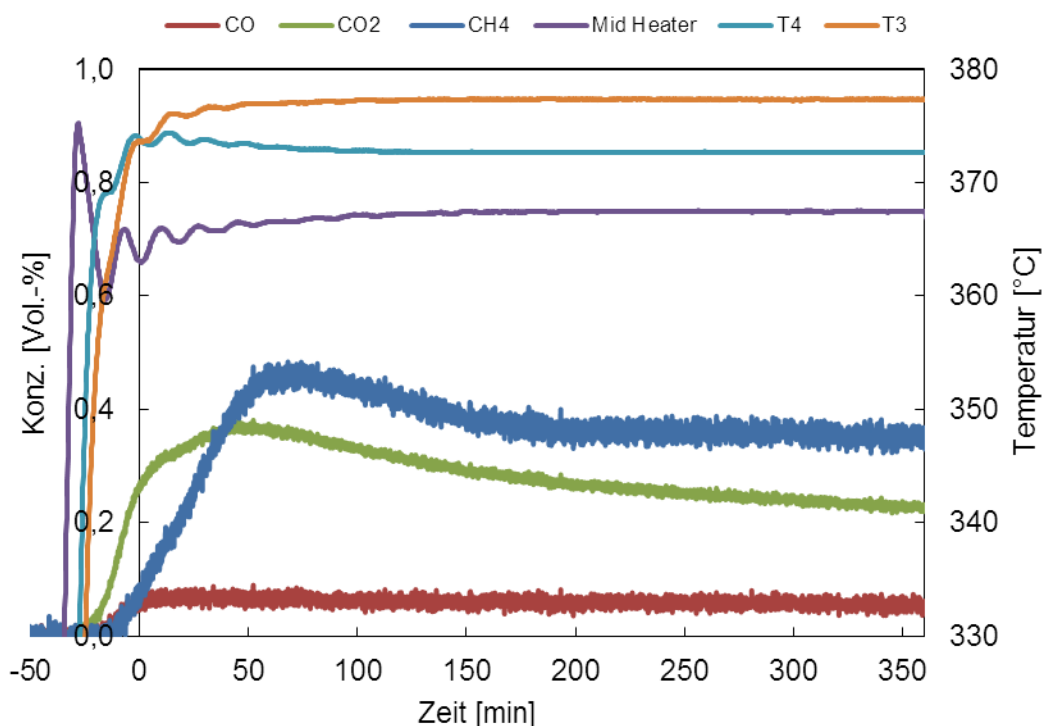


Abb. 4-15: TYP III-Bsp.: Vers.-Nr.4, Probe 500-6E, $T=375^{\circ}\text{C}$, $P_U=8\text{bar}$, $\text{H}_2:\text{N}_2=6:4$, 60g , $F=500\text{sccm}$, $K=0.1-0.5\text{mm}$, $t_{\text{iso}}=6\text{h}$, Iso.25

Abb. 4-15 zeigt Reaktionsverlauf Typ III. Die Einflussparameter für diesen Produktgasverlauf sind hohe Temperatur und hoher Druck. Dieser Reaktionsverlauf-Typ kam am häufigsten vor. CO_2 wird wieder als erstes durch die Zersetzungsreaktion freigesetzt. In der Folgereaktion wird CH_4 durch die Gl. (4-8) – Gl. (4-10) produziert. Der niedrige CO -Konzentrationsverlauf deutet auf eine Methanisierung von CO durch Gl. (4-9) hin.

Bei Typ III ist das CH_4/CO_2 -Verhältnis größer als eins. Die CH_4 - und CO_2 -Konzentration sinkt ab ca. 60 min. Aufgrund der sinkenden CO_2 -Freisetzung mit Reaktionsfortschritt, scheint die CH_4 -Produktion stoffaustauschlimitiert zu werden.

In Abb. 4-16 ist ein repräsentatives Beispiel für Reaktionsverlauf Typ IV dargestellt. Dieser ist durch eine niedriger Temperatur und hohem Druck definiert. Durch die niedrige Temperatur und dem hohen Druck wird wenig CO_2 freigesetzt. Der höhere Druck und die niedrige Temperatur begünstigen die Methanisierung, was eine Stofftransportlimitierung zur Folge haben könnte.

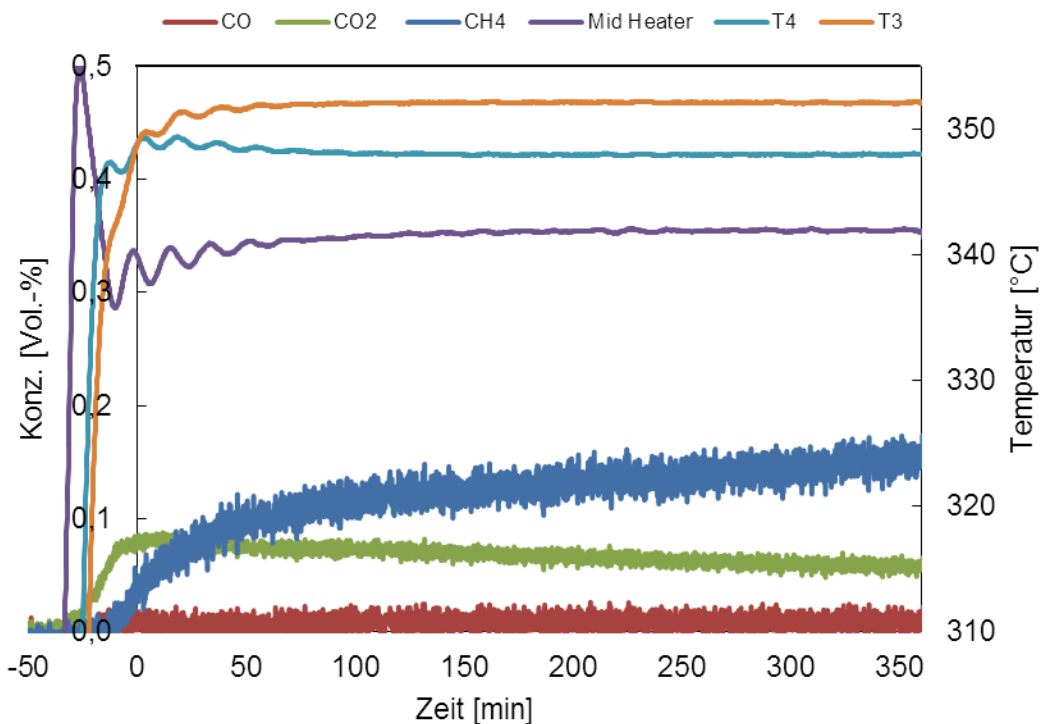


Abb. 4-16: TYP IV-Bsp.: Vers.-Nr.2, Probe 500-4E, $T=350^{\circ}\text{C}$, $P_U=8\text{bar}$, $\text{H}_2:\text{N}_2=6:4$, 60g , $F=867\text{sccm}$, $K=0.1-0.5\text{mm}$, $t_{\text{iso}}=6\text{h}$, Iso.16

Typ V (Abb. 9-10) wird durch niedrigen Druck und Temperatur definiert. Bei fasten allen Versuchen dieses Typs ist die Kornklasse 5-10 mm (Ausnahme: Nr. 10).

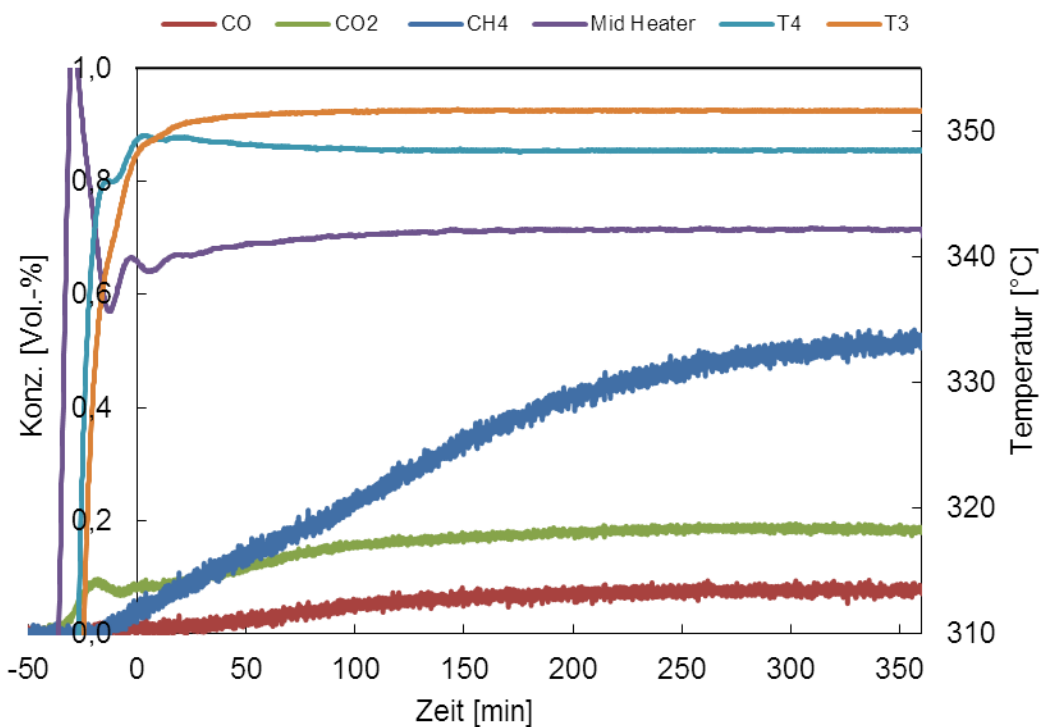


Abb. 4-17: TYP V-Bsp.: Vers.-Nr.29, Probe 5000-7E, $T=350^{\circ}\text{C}$, $P_U=0\text{bar}$, $\text{H}_2:\text{N}_2=9:1$, 104g , $F=867\text{sccm}$, $K=5-10\text{mm}$, $t_{\text{iso}}=6\text{h}$, Iso.15

Durch den niedrigen Druck wird mehr CO_2 freigesetzt. Bei der Kornklasse 5-10 mm könnte ein Eisenoxidmantel am Korn entstehen. Dieser Mantel könnte als Katalysator für die Methanisierung dienen. Bei Typ V Reaktionen konnten die größten CH_4/CO_2 -Verhältnisse beobachtet werden.

Abb. 4-18 zeigt, wie sich das CH_4/CO_2 -Verhältnis im Reaktionsverlauf ändert. Bei den meisten Reaktionsverläufen ist ein Anstieg des Verhältnisses zu erkennen. Ein Erklärungsansatz dafür könnte die Bildung von Eisenoxiden sein, die die Methanbildung katalytisch begünstigen.

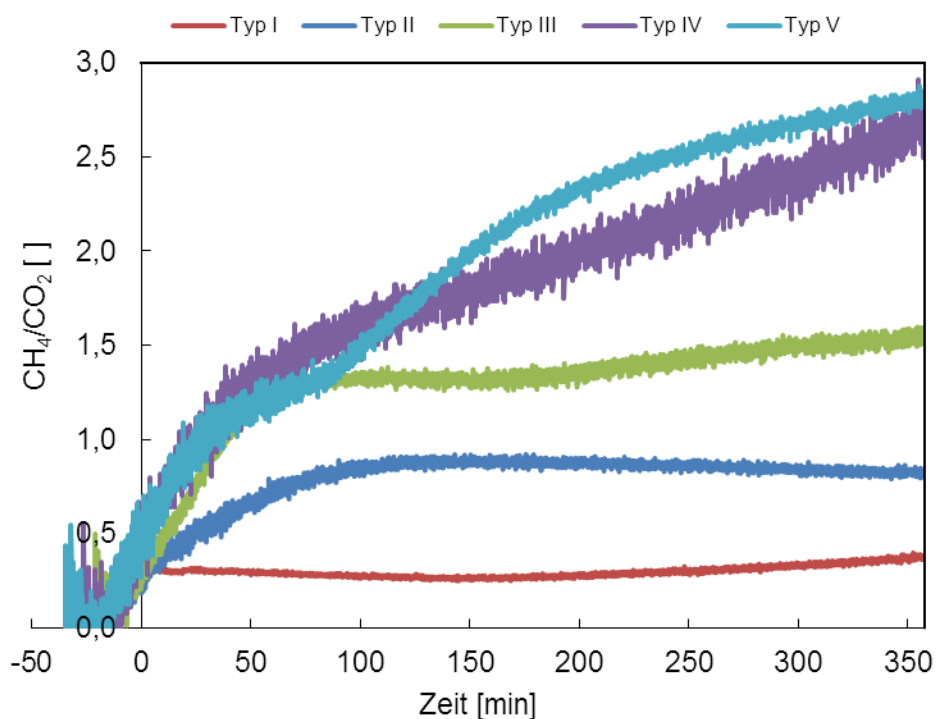


Abb. 4-18: Verlauf der CH_4/CO_2 -Verhältnisse (Typ I – V), Vers.-Nr. (3,1,4,2,29)

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Literaturstudie zeigte die frühere Vorgehensweise zur Untersuchung vom Reaktionsverhalten Steirischen Siderits. Die Untersuchung der Zersetzung von Steirischem Siderit begann 1924. Duftschmid und Fleißner [4, 6, 7] leisteten in diesem Bereich Pionierarbeit. In Jahren 1965 bis 1971 wurden weitere Arbeiten über die experimentelle Untersuchung der Siderit-Zersetzung unter verschiedenen Gasatmosphären verfasst.

In dieser Masterarbeit wurden Erzproben mit vier unterschiedlichen Kornklassen untersucht. Der Eisenkarbonatanteil im Feinerz betrug durchschnittlich 75 Gew.%. In Aufheizexperimenten konnte eine Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit von der Korngröße gezeigt werden. Bei kleinerer Korngröße wird der Stoff- und Wärmeübergang begünstigt. Es kommt infolgedessen zu einer schnelleren Zersetzung. Der mittlere Masseverlust bei inerter Gasatmosphäre liegt bei ca. 27 Gew.%. Bei reduzierender Gasatmosphäre liegt er bei ca. 33 Gew.%. Dies lässt auf eine Reduzierung der gebildeten Eisenoxide bzw. eine Zersetzung des Ankerits schließen.

Es wurde eine Gegenüberstellung zweier Ansätze zur Bestimmung der festen Produktzusammensetzung durchgeführt. Beide Ansätze erzielten bei der inerten Kalzinierung ähnliche Ergebnisse. Für die reduzierende Kalzinierung konnte kein reproduzierbarer Berechnungsansatz entwickelt werden, da die Bildung von elementarem Eisen vernachlässigt wurde

In der Parameterstudie (2^{6-1} Versuchsplan) wurde der Einfluss von Druck, Temperatur, Kornklasse, Verhältnis $N_2:H_2$ im Feed, Feedstrom und Schütthöhe auf den relativen Umsatz, die CH_4 - und CO -Ausbeute auf ihre Signifikanz untersucht. Für den Umsatz sind die wichtigsten Parameter Temperatur und Druck. Erhöhung der Temperatur führt zu einem größeren Umsatz, Erhöhung des Drucks führt zu einem kleineren Umsatz. Bei der CH_4 -Ausbeute haben Druck, Kornklasse, Feed, Einwaage und Temperatur einen signifikanten Einfluss. Die gekoppelten Wechselwirkungen Druck-Temperatur, sowie Druck-Kornklasse haben einen signifikanten Wechselwirkungseffekt auf die CH_4 -Ausbeute. Erhöhter Druck, große Kornklasse, hohes $H_2:N_2$ -Verhältnis und die Wechselwirkung Druck-Temperatur wirken sich positiv aus. Negativ auf die CH_4 -Ausbeute wirken sich große Einwaage, erhöhte Temperatur und die

Wechselwirkung Druck-Kornklasse aus. Erhöhung der Temperatur und Erniedrigung des Drucks führen zu einer signifikanten Erhöhung der CO-Ausbeute.

Bei der Beobachtung der Konzentrations-Zeit-Verläufe konnten fünf Verlauf-Typen festgestellt werden. Druck, Temperatur und Kornklasse haben auf diese einen signifikanten Einfluss.

Die Gaskonzentrations-Zeitverläufe der Parameterstudie können die Basis für eine Bestimmung der Kinetik über die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit bilden. Diese Arbeit kann die Basis für weitere Untersuchungen zur Mechanismusaufklärung der reduzierenden Kalzinierung von Eisenkarbonat bilden.

6 Literaturverzeichnis

- [1] K. Mazloomi, C. Gomes, Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 3024–3033.
- [2] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J.M. Carlsson, A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light, *Nat. Mater.* 8 (n.d.).
- [3] N. Wiberg, E. Wiberg, A.F. Hollemann, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102nd ed., de Gruyter, Berlin, 2007.
- [4] F. Duftschmid, Untersuchungen über die thermische Zersetzung des Siderites, *Berg- Und Hüttenmänn. Jahrb.* (1924) 35–43.
- [5] Braithwaite, No Title, *Chem. News* 72. (1895) S. 211.
- [6] H. Fleißner, Über Erzröstung, *Berg- Und Hüttenmänn. Jahrb.* (1925) 137–143.
- [7] H. Fleißner, F. Duftschmid, Zur Reduktion der Eisenerze durch Gase, *Berg- Und Hüttenmänn. Jahrb.* (1926) 42–57.
- [8] M. Hanke, *Metallurgische Kennzeichnung von österreichischem Spateisenerz*, Montanuniversität Leoben, 1965.
- [9] B. Brúsz, Velocity of thermal decomposition of carbonates, *Jounal Phys. Chem.* 30 (1926) 680–693.
- [10] J. Klärding, Röst- und Reduktionsverhalten von Spateisensteinen, *F. Anorg. U. Allg. Chem* 1e. 207 (1932) 246–250.
- [11] W. Luyken, L. Kraeber, Über das Verhalten des Spateisensteins bei der Röstung, *Stahl U. Eisen.* 54 (1934) 361–364.
- [12] L. Kraeber, Über den Einfluss des Mangans auf die Gleichgewichte zwischen den Eiseoxyden und Kohlenoxyd bzw. Kohlensäure bei der thermischen Zersetzung von Eisenspat, *Mitt. Kais.-Wilh.-Inst.- Eisenforschg.* (1933) 161–166.
- [13] J. Krustinsons, Über die Dissoziation des Eisen(II)-Karbonats, *Zeitschrift Für Anorg. Und Allg. Chemie.* 225 (1935) 93–96.
- [14] M.M. Leibowitsch, Untersuchung der Zerlegung und Reduktion von Sideriten aus der Bakaler Lagerstätte, *Metall.* 2 (1936) 78–88.
- [15] M.A. Pawlow, *Metallurgie des Roheisens*, 1952.
- [16] W. Krieger, Untersuchungen über die thermische Zersetzung und das Reduktionsverhalten von Spateisenstein, Montanuniversität Leoben, 1967.
- [17] E. Schürmann, G. Heynert, H. Beer, Bestimmung und Trennung des CO-Zerfalles sowie der Hydratwasser- und Karbonatzersetzung und der Wassergasreaktion bei Reduktionsversuchen an Eisenerzen und Sinter, *Arch. Eisenhüttenwes.* (1959) 321–327.
- [18] E. Schürmann, G. Heynert, H. Beer, Reduktionsversuche an Eisenerzen und Sintern unter besonderer Berücksichtigung der Bildung von Spaltungskohlenstoff und des Austreibens von Kohlensäure und chemisch

- gebundenem Wassers, Stahl U. Eisen. 79 (1959) 917–926.
- [19] E. Österreicher, Prüfung der Reduzierbarkeit von Spateisenstein und daraus hergestellten Agglomeraten, Montanuniversität Leoben, 1966.
- [20] R. Wödlinger, Isotherme Zersetzung von Spateisenstein unter verschiedenen Gasatmosphären, Montanuniversität Leoben, 1970.
- [21] J. Szekely, J.W. Evans, H.Y. Sohn, GAS-SOLID REACTIONS, Academic Press, New York, 1976.
- [22] G.F. Sommerbauer, Commissioning of a tubular reactor system : Investigations on the thermal stability of selected carbonates, Graz University of Technology, 2014.
- [23] W. Aniser, Die reduzierende Kalzinierung von magnesithaltigen Erzen, Graz University of Technology, 2015.
- [24] G.E.P. Box, W.G. Hunter, J.S. Hunter, Statistics for Experiments - An Introduction to Design, Data Analysis and Model Building, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1978.
- [25] D.C. Montgomery, Design and analysis of experiments, 4th ed., John Wiley & Sons, Inc., Arizona State University, 1997.
- [26] R. V. Lenth, Quick and easy analysis of unreplicated factorials, Technometrics. 31 (1986) 469–473.
- [27] Z. Frontistis, E. Hapeshi, D. Fatta-Kassinos, D. Mantzavinos, Ultraviolet-activated persulfate oxidation of methyl orange: A comparison between artificial neural networks and factorial design for process modelling, Photochem. Photobiol. Sci. 14 (2015) 528–535. doi:10.1039/c4pp00277f.
- [28] A. Reller, R. Emmenegger, C. Padeste, H.R. Oswald, Thermochemical Reactivity of Metal Carbonates, Chim. Int. J. Chem. 49 (1991) 262–266.

7 Tabellenverzeichnis

Tab. 2-1: Zusammensetzung Sideritprobe von Erzberg [16]	16
Tab. 2-2: CO ₂ /CO-Verhältnisse von isothermen Zersetzungsversuchen laut Krieger 1968 [16].....	17
Tab. 2-3: Zusammensetzung der Sideritproben von Wödlinger 1971 in Gew.% [20]21	
Tab. 3-1: Elementaranalyse des verwendeten Ausgangsmaterials in Gew.% laut RFA	32
Tab. 3-2: Schüttdichten der verwendeten Kornklassen	34
Tab. 3-3: Schüttungshöhen im Rohrreaktor (RR)	34
Tab. 3-4: 2 ⁶⁻¹ teilfraktioneller Versuchsplan mit 2 ⁵ =32 möglichen Kombinationen, -1 = untere Stufe, +1 = obere Stufe eines Parameters	36
Tab. 3-5: Versuchsparameter mit oberen und unteren Stufenwerten	37
Tab. 4-1: Masseverluste bei den Temperaturscans verschiedener Kornklassen; Probenbezeichnung: 1E → N ₂ , 2E → H ₂	41
Tab. 4-2: Produktgasverhältnisse α und Übergangseisenoxid FeO _{1+x} der Temperaturscans.....	44
Tab. 4-3: Daten der Oxidationsversuche im Muffelofen inkl. Massenzunahmen (Temp.: 300-350 °C, Luft-Atmosphäre, Umgebungsdruck)	44
Tab. 4-4: Vergleich der Berechnung von 1+x für FeO _{1+x} über die Gaszusammensetzung (Spalte 1+x) und die Oxidation (Spalte yFe ₂ O ₃ und yFe ₃ O ₄) y _i	46
Tab. 4-5: Fe-Gehalt Edukt/Produkt, Differenz zw. Auswaage und berechnetem Wert	47
Tab. 4-6: Einflussparameter mit FeCO ₃ -Umsatz, CH ₄ -Ausbeute und CO-Ausbeute .49	
Tab. 4-7: Einteilung der Produktgasverläufe mit Einflussparametern	55
Tab. 9-1: Umsatz; Effekte, Regressionskoeffizienten und Quadratsumme	75
Tab. 9-2: CH ₄ -Ausbeute; Effekte, Regressionskoeffizienten und Quadratsumme	76
Tab. 9-3: CO-Ausbeute; Effekte, Regressionskoeffizienten und Quadratsumme	76

8 Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1: CO ₂ -Umsatz nach Temperatur [4].....	4
Abb. 2-2: Umsatz in Abhängigkeit von Temperatur	7
Abb. 2-3: Umsatz in Abhängigkeit von Temperatur und Korngröße	8
Abb. 2-4: Schematische Darstellung einer endothermen heterogenen Reaktion eines Partikels mit einem Gas [21].....	24
Abb. 3-1: R&I Fließschema der Rohrreaktor-Versuchsanlage.....	27
Abb. 3-2: Versuchsanlage (1: Sperrventile; 2: MFC; 3: Rohrreaktor; 4: DR-WT mit Kondensatbehälter; 5: BPR; 6: MGK; 7: GA; 8: PC mit SCADA).....	28
Abb. 3-3: Foto von Reaktor mit geöffneten Heizmantel; Gasströmungsrichtung von oben nach unten.....	29
Abb. 3-4: Foto von Rohrreaktor inkl. seiner Bestandteile im demontierten Zustand ...	29
Abb. 3-5: Schnitt von 3D-Reaktormodell	30
Abb. 3-6: Festbettabmessungen und Abstände zu Messstellen	35
Abb. 4-1: Temperaturscan von Probe 5000-1E bei 25-530°C, Umgebungsdruck und 500 sccm N ₂	39
Abb. 4-2: Temperaturscan von Probe 5000-2E bei 25-530°C, Umgebungsdruck und 450 scc m H ₂ und 50 sccm N ₂ (9:1 H ₂ /N ₂).....	40
Abb. 4-3: Temperaturscan von Probe 5000-2E bei 25-530°C, Umgebungsdruck und 450 sccm H ₂ und 50 sccm N ₂ (9:1 H ₂ /N ₂), vergrößerter Bereich	41
Abb. 4-4: Produktgaskonzentrationsverlauf von Temperaturscan-Versuchen unter N ₂ -Strom bei Umgebungsdruck	42
Abb. 4-5: Produktgaszusammensetzung von Temperaturscan-Versuchen unter H ₂ -Strom bei Umgebungsdruck	43
Abb. 4-6: Übereinstimmung der Ansätze für die Metalloxidbeschreibung	46
Abb. 4-7: Wahrscheinlichkeitsnetz (Standard-Normalverteilung) für die Zielgröße Umsatz	51
Abb. 4-8: Pareto-Diagramm der Effekte (Umsatz)	51
Abb. 4-9: Wahrscheinlichkeitsnetz (Standard-Normalverteilung) für die Zielgröße CH ₄ -Ausbeute.....	52
Abb. 4-10: Pareto-Diagramm der Effekte (CH ₄ -Ausbeute)	53
Abb. 4-11: Wahrscheinlichkeitsnetz (Standard-Normalverteilung) für die Zielgröße CO-Ausbeute.....	54
Abb. 4-12: Pareto-Diagramm der Effekte (CO-Ausbeute)	54
Abb. 4-13: TYP I-Bsp.: Vers.-Nr.3, Probe 500-9E, T=375°C, P _U =0bar, H ₂ :N ₂ =6:4, 60g, F=867sccm, K=0.1-0.5mm, t _{iso} =6h, Iso.30.....	56
Abb. 4-14: TYP II-Bsp.: Vers.-Nr.1, Probe 500-4E, T=350°C, P _U =0bar, H ₂ :N ₂ =6:4, 60g, F=500sccm, K=0.1-0.5mm, t _{iso} =6h, Iso.18.....	57
Abb. 4-15: TYP III-Bsp.: Vers.-Nr.4, Probe 500-6E, T=375°C, P _U =8bar, H ₂ :N ₂ =6:4, 60g, F=500sccm, K=0.1-0.5mm, t _{iso} =6h, Iso.25.....	58
Abb. 4-16: TYP IV-Bsp.: Vers.-Nr.2, Probe 500-4E, T=350°C, P _U =8bar, H ₂ :N ₂ =6:4, 60g, F=867sccm, K=0.1-0.5mm, t _{iso} =6h, Iso.16.....	59
Abb. 4-17: TYP V-Bsp.: Vers.-Nr.29, Probe 5000-7E, T=350°C, P _U =0bar, H ₂ :N ₂ =9:1, 104g, F=867sccm, K=5-10mm, t _{iso} =6h, Iso.15.....	59
Abb. 4-18: Verlauf der CH ₄ /CO ₂ -Verhältnisse (Typ I – V), Vers.-Nr. (3,1,4,2,29)	60
Abb. 9-1: Probe: 500-4E, T=350°C, P _U =0bar, H ₂ :N ₂ =6:4, 60g, F=500sccm, K=0.1-0.5mm, t=6h isoth., Iso.18	70
Abb. 9-2: Probe: 500-4E, T=350°C, P _U =8bar, H ₂ :N ₂ =6:4, 60g, F=867sccm, K=0.1-0.5mm, t=6h isoth., Iso.16	70

Abb. 9-3: Probe: 500-9E, T=375°C, P _U =0bar, H ₂ :N ₂ =6:4, 60g, F=867sccm, K=0.1-0.5mm, t=6h isoth., Iso.30	70
Abb. 9-4: Probe: 500-6E, T=375°C, P _U =8bar, H ₂ :N ₂ =6:4, 60g, F=500sccm, K=0.1-0.5mm, t=6h isoth., Iso.25	70
Abb. 9-5: Probe: 500-5E, T=350°C, P _U =0bar, H ₂ :N ₂ =6:4, 104g, F=867sccm, K=0.1-0.5mm, t=6h isoth., Iso.17	70
Abb. 9-6: Probe: 500-8E, T=350°C, P _U =8bar, H ₂ :N ₂ =6:4, 104g, F=500sccm, K=0.1-0.5mm, t=6h isoth., Iso.24	70
Abb. 9-7: Probe: 500-11E, T=375°C, P _U =0bar, H ₂ :N ₂ =6:4, 104g, F=500sccm, K=0.1-0.5mm, t=6h isoth., Iso.39	71
Abb. 9-8: Probe: 500-6E, T=375°C, P _U =8bar, H ₂ :N ₂ =6:4, 104g, F=867sccm, K=0.1-0.5mm, t=6h isoth., Iso.19	71
Abb. 9-9: Probe: 5000-4E, T=350°C, P _U =0bar, H ₂ :N ₂ =6:4, 60g, F=867sccm, K=5-10mm, t=6h isoth., Iso.9	71
Abb. 9-10: Probe: 5000-6E, T=350°C, P _U =0bar, H ₂ :N ₂ =6:4, 60g, F=500sccm, K=5-10mm, t=6h isoth., Iso.14	71
Abb. 9-11: Probe: 500-8E, T=350°C, P _U =8bar, H ₂ :N ₂ =6:4, 104g, F=500sccm, K=0.1-5mm, t=6h isoth., Iso.24	71
Abb. 9-12: Probe: 5000-13E, T=375°C, P _U =8bar, H ₂ :N ₂ =6:4, 60g, F=867sccm, K=5-10mm, t=6h isoth., Iso.34	71
Abb. 9-13: Probe: 5000-10E, T=350°C, P _U =0bar, H ₂ :N ₂ =6:4, 104g, F=500sccm, K=5-10mm, t=6h isoth., Iso.23	72
Abb. 9-14: Probe: 5000-13E, T=350°C, P _U =8bar, H ₂ :N ₂ =6:4, 104g, F=867sccm, K=5-10mm, t=6h isoth., Iso.36	72
Abb. 9-15: Probe: 5000-11E, T=375°C, P _U =0bar, H ₂ :N ₂ =6:4, 104g, F=867sccm, K=5-10mm, t=6h isoth., Iso.27	72
Abb. 9-16: Probe: 5000-15E, T=375°C, P _U =8bar, H ₂ :N ₂ =6:4, 104g, F=500sccm, K=5-10mm, t=6h isoth., Iso.37	72
Abb. 9-17: Probe: 500-5E, T=350°C, P _U =0bar, H ₂ :N ₂ =9:1, 60g, F=867sccm, K=0.1-0.5mm, t=6h isoth., Iso.21	72
Abb. 9-18: Probe: 500-10E, T=350°C, P _U =8bar, H ₂ :N ₂ =9:1, 60g, F=500sccm, K=0.1-0.5mm, t=6h isoth., Iso.31	72
Abb. 9-19: Probe: 500-4E, T=375°C, P _U =0bar, H ₂ :N ₂ =9:1, 60g, F=500sccm, K=0.1-0.5mm, t=6h isoth., Iso.8	73
Abb. 9-20: Probe: 500-7E, T=375°C, P _U =8bar, H ₂ :N ₂ =6:4, 60g, F=867sccm, K=0.1-0.5mm, t=6h isoth., Iso.28	73
Abb. 9-21: Probe: 500-3E, T=350°C, P _U =0bar, H ₂ :N ₂ =9:1, 104g, F=500sccm, K=0.1-0.5mm, t=6h isoth., Iso.6	73
Abb. 9-22: Probe: 500-9E, T=350°C, P _U =8bar, H ₂ :N ₂ =9:1, 104g, F=867sccm, K=0.1-0.5mm, t=6h isoth., Iso.29	73
Abb. 9-23: Probe: 500-7E, T=375°C, P _U =0bar, H ₂ :N ₂ =9:1, 104g, F=867sccm, K=0.1-0.5mm, t=6h isoth., Iso.20	73
Abb. 9-24: Probe: 500-11E, T=375°C, P _U =8bar, H ₂ :N ₂ =9:1, 104g, F=500sccm, K=0.1-0.5mm, t=6h isoth., Iso.33	73
Abb. 9-25: Probe: 5000-3E, T=350°C, P _U =0bar, H ₂ :N ₂ =9:1, 104g, F=500sccm, K=5-10mm, t=6h isoth., Iso.2	74
Abb. 9-26: Probe: 5000-5E, T=350°C, P _U =8bar, H ₂ :N ₂ =9:1, 60g, F=867sccm, K=5-10mm, t=6h isoth., Iso.11	74
Abb. 9-27: Probe: 5000-5E, T=375°C, P _U =0bar, H ₂ :N ₂ =9:1, 60g, F=867sccm, K=5-10mm, t=6h isoth., Iso.12	74

Abb. 9-28: Probe: 5000-12E, T=375°C, P _U =8bar, H ₂ :N ₂ =9:1, 60g, F=500sccm, K=5-10mm, t=6h isoth., Iso.32	74
Abb. 9-29: Probe: 5000-7E, T=350°C, P _U =0bar, H ₂ :N ₂ =9:1, 104g, F=867sccm, K=5-10mm, t=6h isoth., Iso.15	74
Abb. 9-30: Probe: 5000-16E, T=350°C, P _U =8bar, H ₂ :N ₂ =9:1, 104g, F=500sccm, K=5-10mm, t=6h isoth., Iso.38	74
Abb. 9-31: Probe: 5000-14E, T=375°C, P _U =0bar, H ₂ :N ₂ =9:1, 104g, F=500sccm, K=5-10mm, t=6h isoth., Iso.35	75
Abb. 9-32: Probe: 5000-6E, T=375°C, P _U =8bar, H ₂ :N ₂ =9:1, 104g, F=867sccm, K=5-10mm, t=6h isoth., Iso.13	75

9 Anhang

9.1 Geräte und Chemikalien

Versuchsanlage:	Rohrreaktor (Parr Instrument Company) Gasanalysator (ABB AO2020) Umlaufkühler (Lauda Microcool MC250, Medium: Kryo 30, 0°C) Messgaskühler (Bühler Techn. EGK 5, Medium: Kryo 30, 2,0°C) Mass Flow Controller (Bronkhorst EL-FLOW) MFC 1: 0-1000 sccm, Wasserstoff MFC 2: 0-500 sccm, Stickstoff, Kohlenmonoxid MFC 3: 0-3500 sccm, Stickstoff
Software:	Reaktor Steuerung (Gasfluss, Temperatur): SpecView Vers.:2.5 Gasanalysator: AIT Framework Vers.: 1.2.7.0 Auswertung: Microsoft Excel 2010, Labsolutions mit Realtime Analysis und Postrun Analysis Version 5.73 (GC) Netzsch Proteus Thermal Analysis (TGA)
Waagen:	Oberschalenwaage (Kern 572: 0,01-1000g) Analysenwaage (Sartorius BP 110 S: 0,001-110g)
GC:	GC-2010 Plus Shimadzu Säule: Supel-Q-Plot Flammenionisationsdetektor und Wärmeleitfähigkeitsdetektor Lösungsmittel zur Kalibration: 1,4-Dioxan, destilliertes Wasser
TGA:	Netzsch STA 449 C, Ntزش Proteus Thermal Analysis
Proben:	Siderit Erze mit unterschiedlichen Kornklassen: 0-500µm, 500-1000µm, 1000-2000µm, 2000-5000µm
Verwendete Chemikalien:	
Stickstoff:	Air Liquide, Reinheit ≥99,999%, H280
Wasserstoff:	Air Liquide, Reinheit ≥99,999%, H280, H220

9.2 Produktgasverläufe

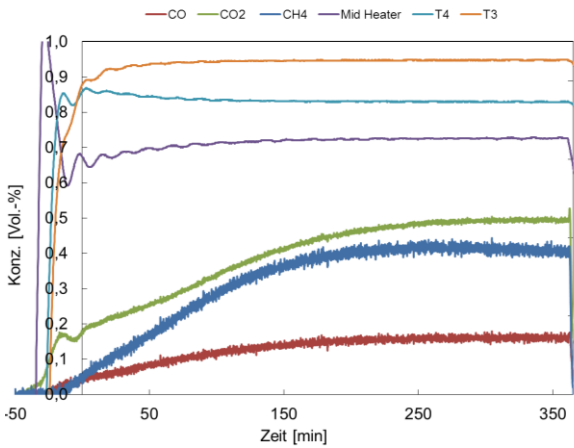


Abb. 9-1: Probe: 500-4E, $T=350^{\circ}\text{C}$, $P_U=0\text{bar}$, $H_2:N_2=6:4$, 60g, $F=500\text{sccm}$, $K=0.1-0.5\text{mm}$, $t=6\text{h}$ isoth., Iso.18

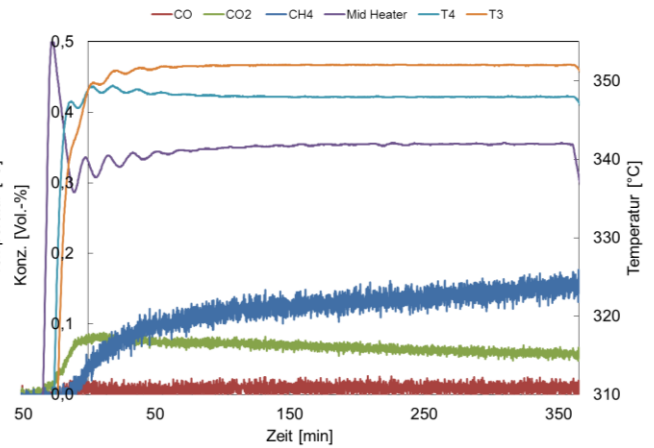


Abb. 9-2: Probe: 500-4E, $T=350^{\circ}\text{C}$, $P_U=8\text{bar}$, $H_2:N_2=6:4$, 60g, $F=867\text{sccm}$, $K=0.1-0.5\text{mm}$, $t=6\text{h}$ isoth., Iso.16

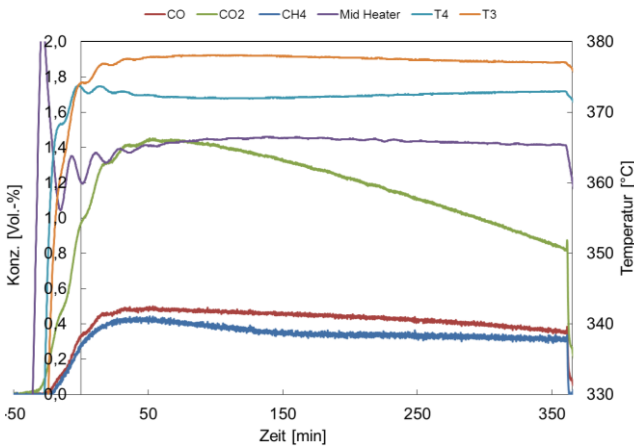


Abb. 9-3: Probe: 500-9E, $T=375^{\circ}\text{C}$, $P_U=0\text{bar}$, $H_2:N_2=6:4$, 60g, $F=867\text{sccm}$, $K=0.1-0.5\text{mm}$, $t=6\text{h}$ isoth., Iso.30

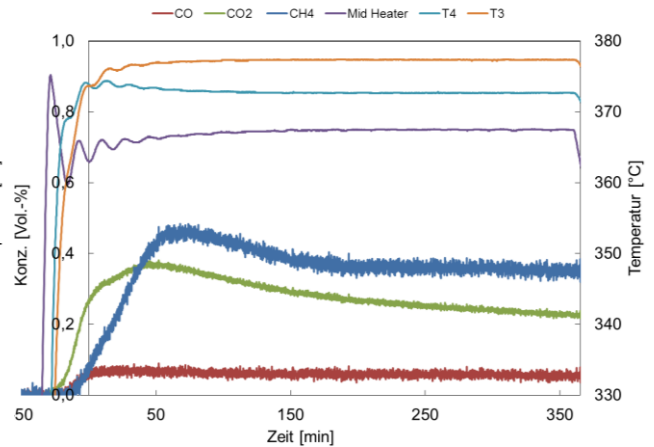


Abb. 9-4: Probe: 500-6E, $T=375^{\circ}\text{C}$, $P_U=8\text{bar}$, $H_2:N_2=6:4$, 60g, $F=500\text{sccm}$, $K=0.1-0.5\text{mm}$, $t=6\text{h}$ isoth., Iso.25

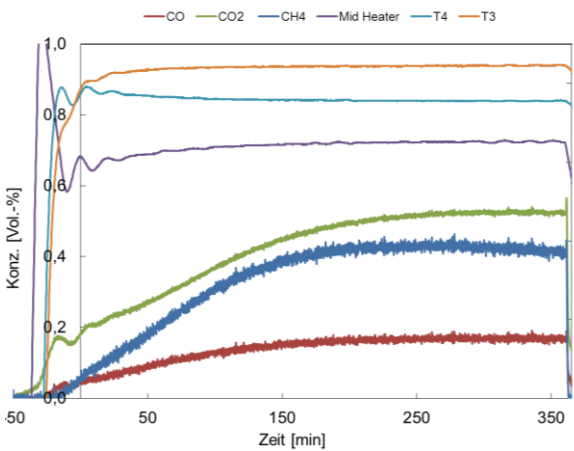


Abb. 9-5: Probe: 500-5E, $T=350^{\circ}\text{C}$, $P_U=0\text{bar}$, $H_2:N_2=6:4$, 104g, $F=867\text{sccm}$, $K=0.1-0.5\text{mm}$, $t=6\text{h}$ isoth., Iso.17

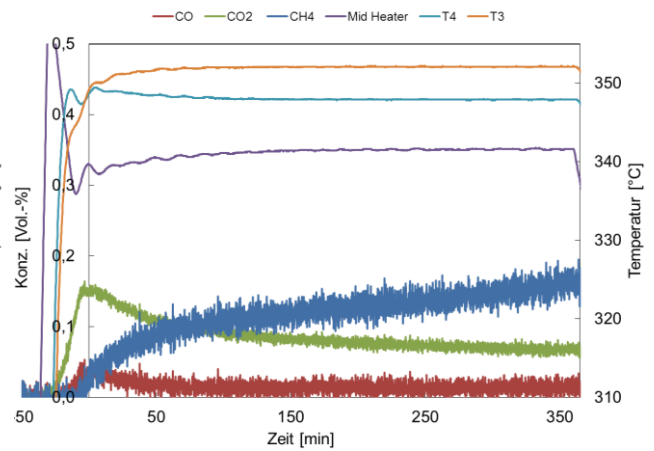


Abb. 9-6: Probe: 500-8E, $T=350^{\circ}\text{C}$, $P_U=8\text{bar}$, $H_2:N_2=6:4$, 104g, $F=500\text{sccm}$, $K=0.1-0.5\text{mm}$, $t=6\text{h}$ isoth., Iso.24

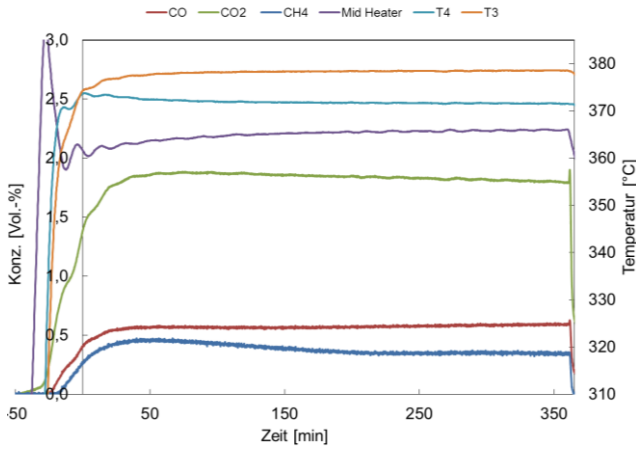


Abb. 9-7: Probe: 500-11E, $T=375^{\circ}\text{C}$, $P_U=0\text{bar}$, $H_2:N_2=6:4$, 104g, $F=500\text{sccm}$, $K=0.1-0.5\text{mm}$, $t=6\text{h isoth.}$, Iso.39

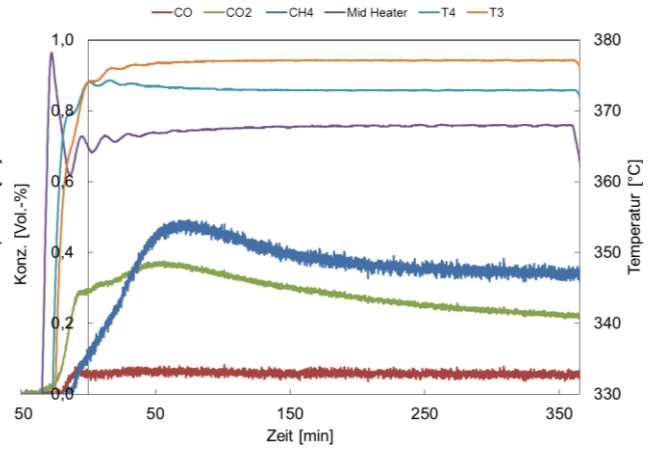


Abb. 9-8: Probe: 500-6E, $T=375^{\circ}\text{C}$, $P_U=8\text{bar}$, $H_2:N_2=6:4$, 104g, $F=867\text{sccm}$, $K=0.1-0.5\text{mm}$, $t=6\text{h isoth.}$, Iso.19

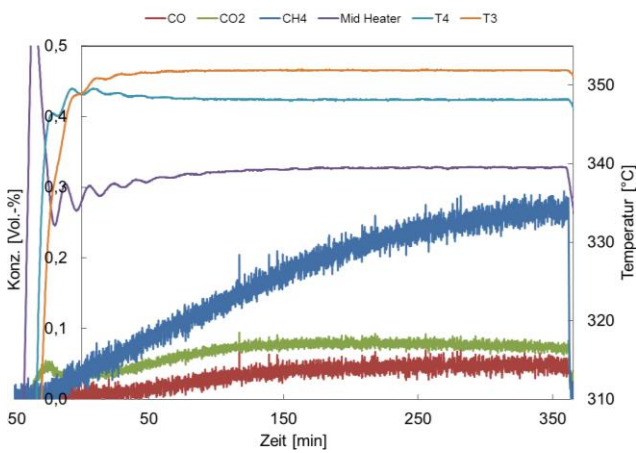


Abb. 9-9: Probe: 5000-4E, $T=350^{\circ}\text{C}$, $P_U=0\text{bar}$, $H_2:N_2=6:4$, 60g, $F=867\text{sccm}$, $K=5-10\text{mm}$, $t=6\text{h isoth.}$, Iso.9

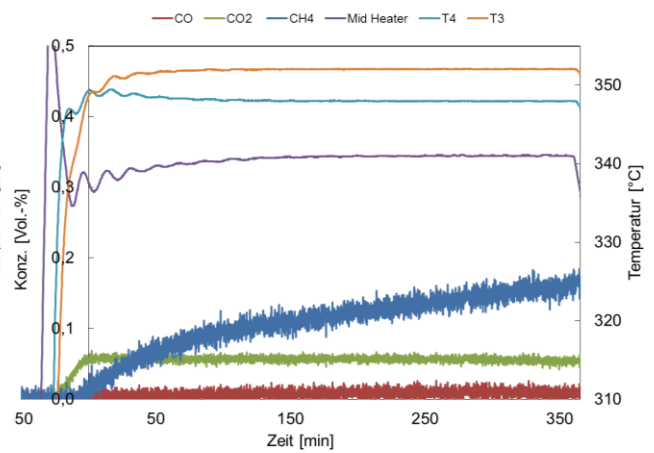


Abb. 9-10: Probe: 5000-6E, $T=350^{\circ}\text{C}$, $P_U=0\text{bar}$, $H_2:N_2=6:4$, 60g, $F=500\text{sccm}$, $K=5-10\text{mm}$, $t=6\text{h isoth.}$, Iso.14

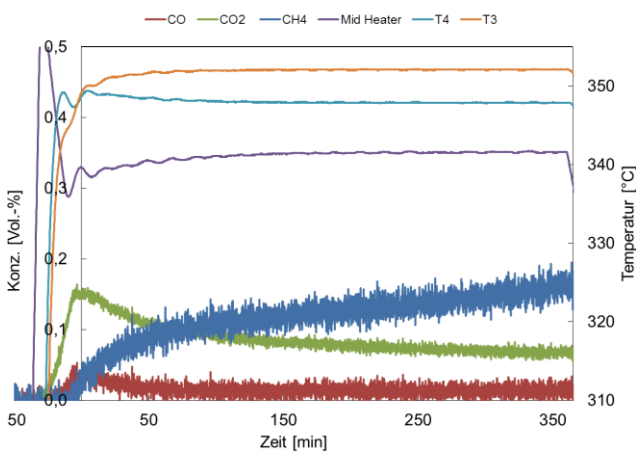


Abb. 9-11: Probe: 500-8E, $T=350^{\circ}\text{C}$, $P_U=8\text{bar}$, $H_2:N_2=6:4$, 104g, $F=500\text{sccm}$, $K=0.1-5\text{mm}$, $t=6\text{h isoth.}$, Iso.24

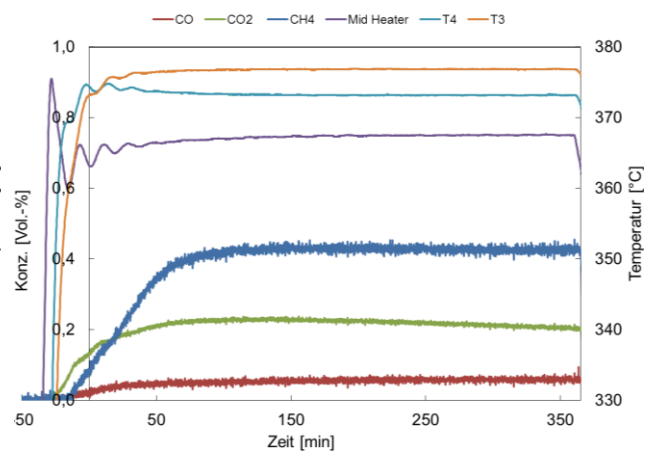


Abb. 9-12: Probe: 5000-13E, $T=375^{\circ}\text{C}$, $P_U=8\text{bar}$, $H_2:N_2=6:4$, 60g, $F=867\text{sccm}$, $K=5-10\text{mm}$, $t=6\text{h isoth.}$, Iso.34

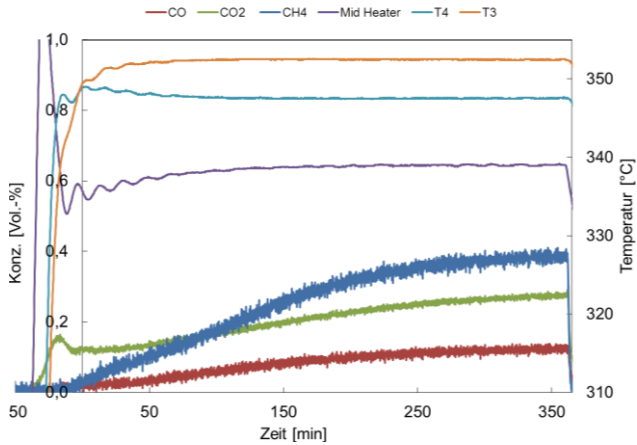


Abb. 9-13: Probe: 5000-10E, $T=350^{\circ}\text{C}$, $P_U=0\text{bar}$, $\text{H}_2:\text{N}_2=6:4$, 104g, $F=500\text{sccm}$, $K=5-10\text{mm}$, $t=6\text{h isoth.}$, Iso.23

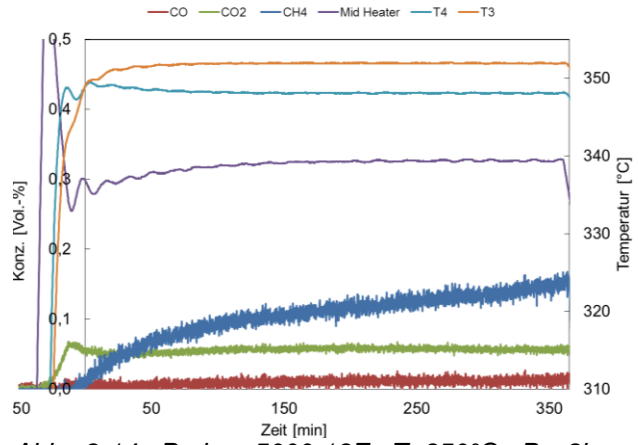


Abb. 9-14: Probe: 5000-13E, $T=350^{\circ}\text{C}$, $P_U=8\text{bar}$, $\text{H}_2:\text{N}_2=6:4$, 104g, $F=867\text{sccm}$, $K=5-10\text{mm}$, $t=6\text{h isoth.}$, Iso.36

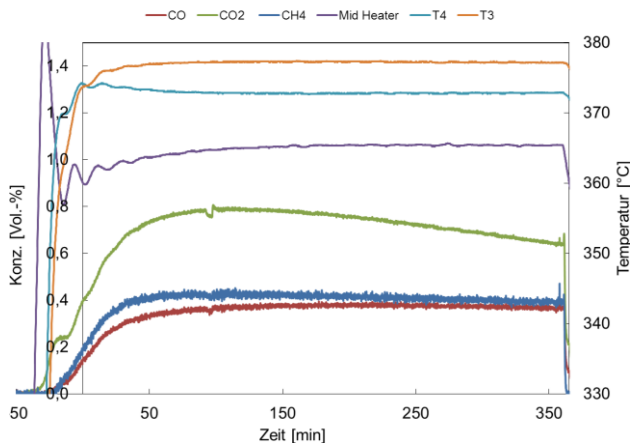


Abb. 9-15: Probe: 5000-11E, $T=375^{\circ}\text{C}$, $P_U=0\text{bar}$, $\text{H}_2:\text{N}_2=6:4$, 104g, $F=867\text{sccm}$, $K=5-10\text{mm}$, $t=6\text{h isoth.}$, Iso.27

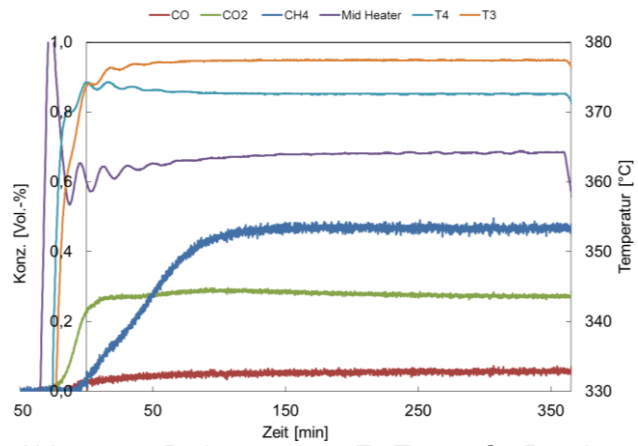


Abb. 9-16: Probe: 5000-15E, $T=375^{\circ}\text{C}$, $P_U=8\text{bar}$, $\text{H}_2:\text{N}_2=6:4$, 104g, $F=500\text{sccm}$, $K=5-10\text{mm}$, $t=6\text{h isoth.}$, Iso.37

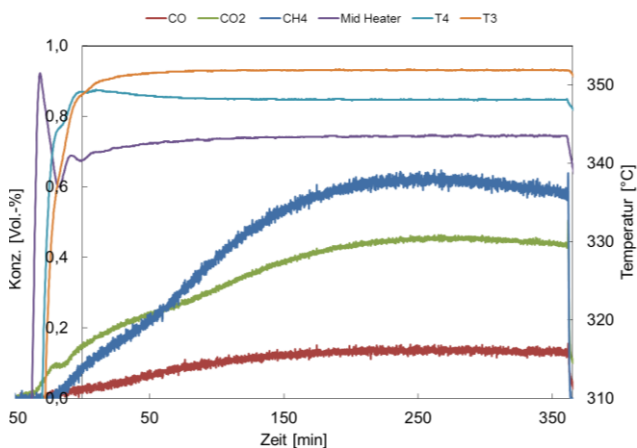


Abb. 9-17: Probe: 500-5E, $T=350^{\circ}\text{C}$, $P_U=0\text{bar}$, $\text{H}_2:\text{N}_2=9:1$, 60g, $F=867\text{sccm}$, $K=0.1-0.5\text{mm}$, $t=6\text{h isoth.}$, Iso.21

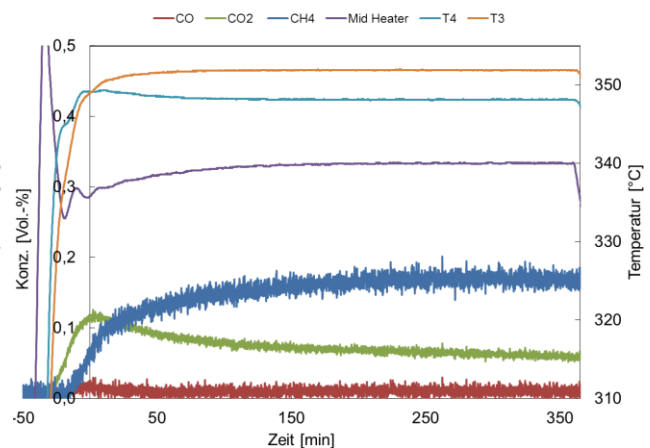


Abb. 9-18: Probe: 500-10E, $T=350^{\circ}\text{C}$, $P_U=8\text{bar}$, $\text{H}_2:\text{N}_2=9:1$, 60g, $F=500\text{sccm}$, $K=0.1-0.5\text{mm}$, $t=6\text{h isoth.}$, Iso.31

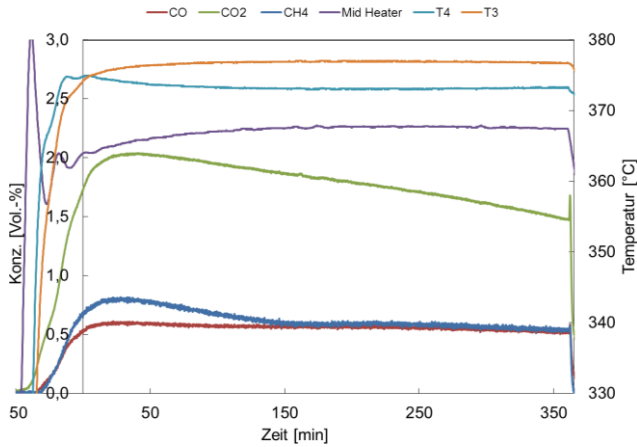


Abb. 9-19: Probe: 500-4E, $T=375^{\circ}\text{C}$, $P_U=0\text{bar}$, $H_2:N_2=9:1$, 60g, $F=500\text{sccm}$, $K=0.1-0.5\text{mm}$, $t=6\text{h isoth.}$, Iso.8

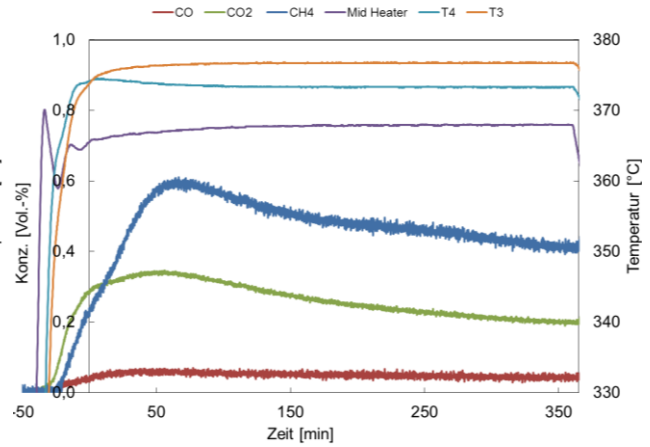


Abb. 9-20: Probe: 500-7E, $T=375^{\circ}\text{C}$, $P_U=8\text{bar}$, $H_2:N_2=6:4$, 60g, $F=867\text{sccm}$, $K=0.1-0.5\text{mm}$, $t=6\text{h isoth.}$, Iso.28

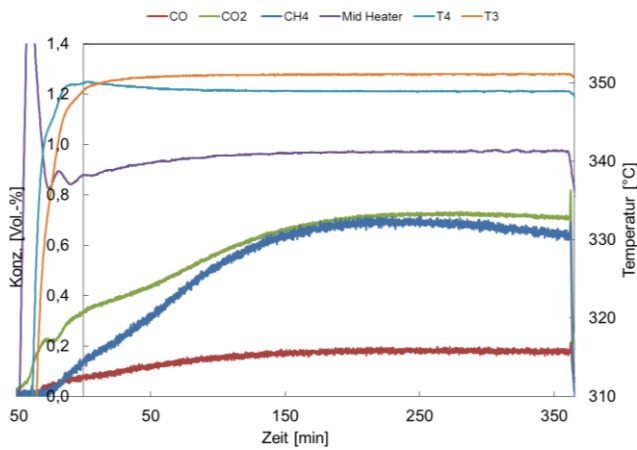


Abb. 9-21: Probe: 500-3E, $T=350^{\circ}\text{C}$, $P_U=0\text{bar}$, $H_2:N_2=9:1$, 104g, $F=500\text{sccm}$, $K=0.1-0.5\text{mm}$, $t=6\text{h isoth.}$, Iso.6

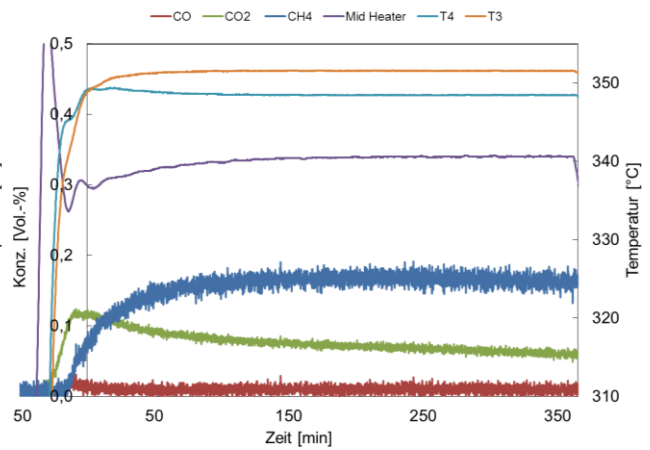


Abb. 9-22: Probe: 500-9E, $T=350^{\circ}\text{C}$, $P_U=8\text{bar}$, $H_2:N_2=9:1$, 104g, $F=867\text{sccm}$, $K=0.1-0.5\text{mm}$, $t=6\text{h isoth.}$, Iso.29

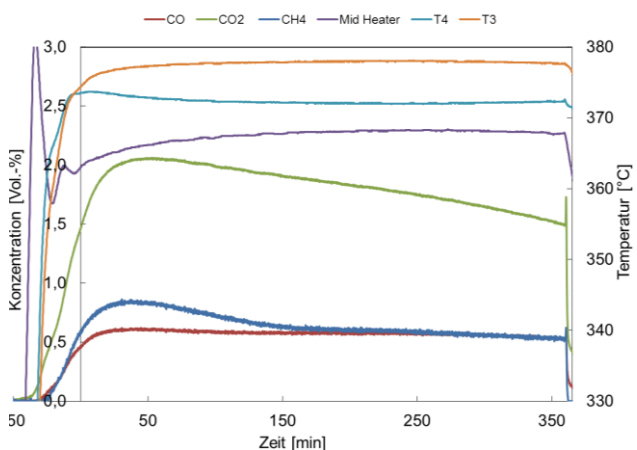


Abb. 9-23: Probe: 500-7E, $T=375^{\circ}\text{C}$, $P_U=0\text{bar}$, $H_2:N_2=9:1$, 104g, $F=867\text{sccm}$, $K=0.1-0.5\text{mm}$, $t=6\text{h isoth.}$, Iso.20

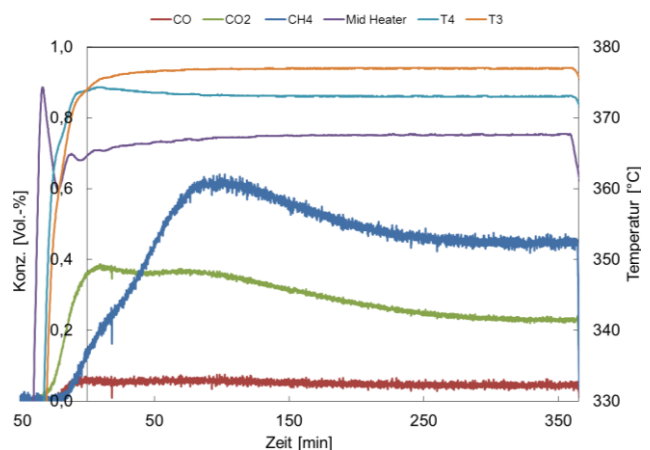


Abb. 9-24: Probe: 500-11E, $T=375^{\circ}\text{C}$, $P_U=8\text{bar}$, $H_2:N_2=9:1$, 104g, $F=500\text{sccm}$, $K=0.1-0.5\text{mm}$, $t=6\text{h isoth.}$, Iso.33

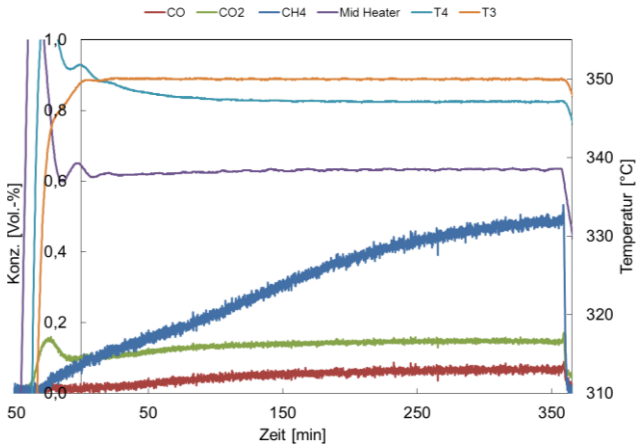


Abb. 9-25: Probe: 5000-3E, $T=350^{\circ}\text{C}$, $P_U=0\text{bar}$, $H_2:N_2=9:1$, 104g, $F=500\text{sccm}$, $K=5-10\text{mm}$, $t=6\text{h}$ isoth., Iso.2

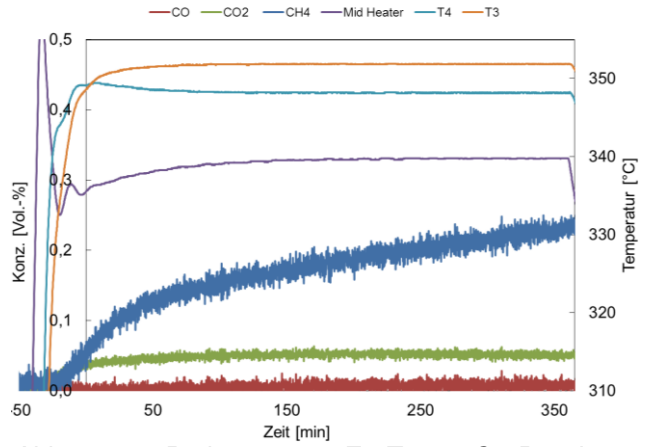


Abb. 9-26: Probe: 5000-5E, $T=350^{\circ}\text{C}$, $P_U=8\text{bar}$, $H_2:N_2=9:1$, 60g, $F=867\text{sccm}$, $K=5-10\text{mm}$, $t=6\text{h}$ isoth., Iso.11

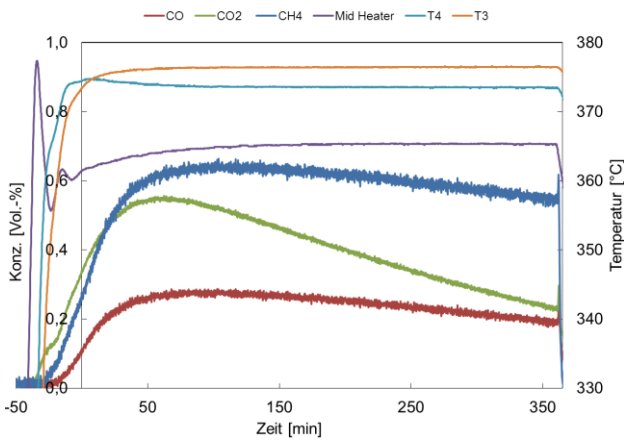


Abb. 9-27: Probe: 5000-5E, $T=375^{\circ}\text{C}$, $P_U=0\text{bar}$, $H_2:N_2=9:1$, 60g, $F=867\text{sccm}$, $K=5-10\text{mm}$, $t=6\text{h}$ isoth., Iso.12

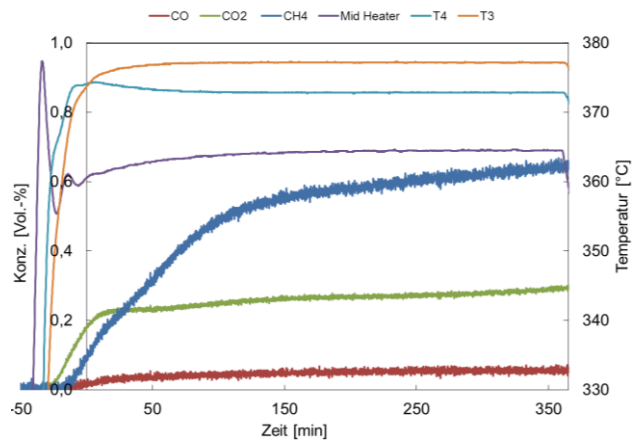


Abb. 9-28: Probe: 5000-12E, $T=375^{\circ}\text{C}$, $P_U=8\text{bar}$, $H_2:N_2=9:1$, 60g, $F=500\text{sccm}$, $K=5-10\text{mm}$, $t=6\text{h}$ isoth., Iso.32

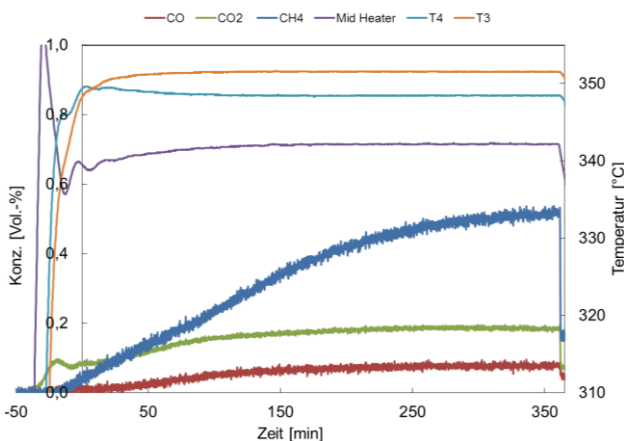


Abb. 9-29: Probe: 5000-7E, $T=350^{\circ}\text{C}$, $P_U=0\text{bar}$, $H_2:N_2=9:1$, 104g, $F=867\text{sccm}$, $K=5-10\text{mm}$, $t=6\text{h}$ isoth., Iso.15

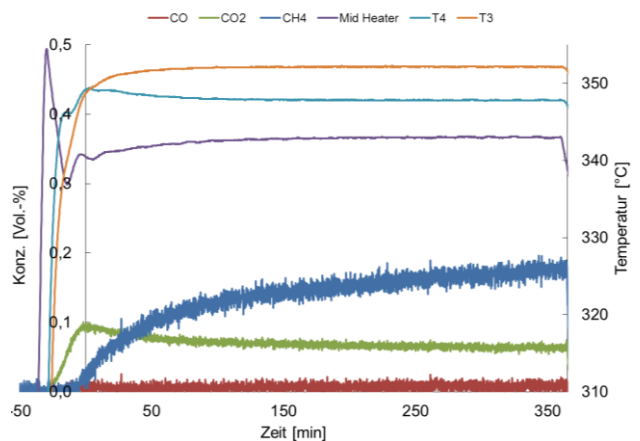


Abb. 9-30: Probe: 5000-16E, $T=350^{\circ}\text{C}$, $P_U=8\text{bar}$, $H_2:N_2=9:1$, 104g, $F=500\text{sccm}$, $K=5-10\text{mm}$, $t=6\text{h}$ isoth., Iso.38

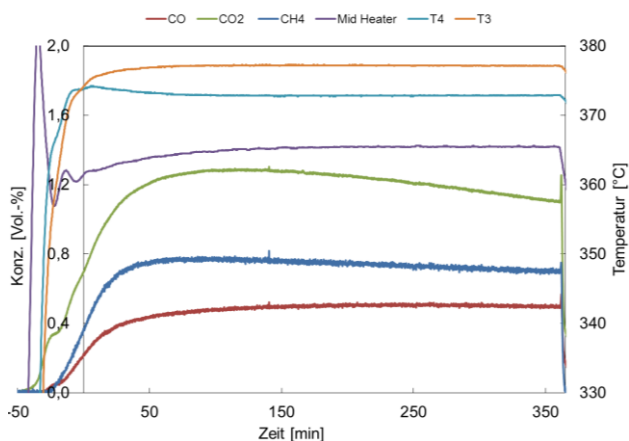


Abb. 9-31: Probe: 5000-14E, $T=375^{\circ}\text{C}$, $P_U=0\text{bar}$, $H_2:N_2=9:1$, 104g, $F=500\text{sccm}$, $K=5-10\text{mm}$, $t=6\text{h isoth.}$, Iso.35

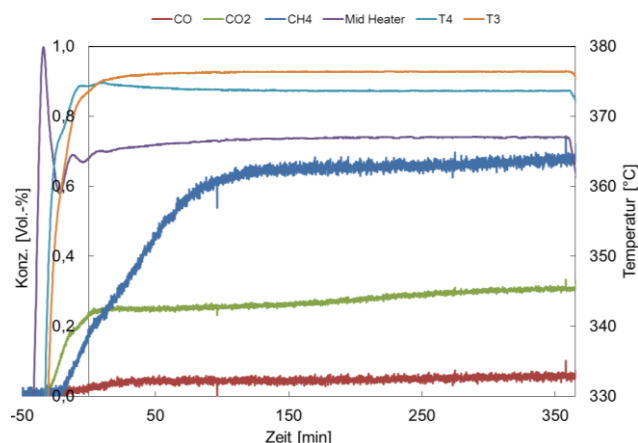


Abb. 9-32: Probe: 5000-6E, $T=375^{\circ}\text{C}$, $P_U=8\text{bar}$, $H_2:N_2=9:1$, 104g, $F=867\text{sccm}$, $K=5-10\text{mm}$, $t=6\text{h isoth.}$, Iso.13

9.3 DoE – Daten

Tab. 9-1: Umsatz; Effekte, Regressionskoeffizienten und Quadratsumme

Faktor	Regressionskoef.	Effekt	Varianz
Durchschnitt	25,180	-	-
A	-9,976	-19,953	3184,80
B	12,530	25,050	5021,50
C	-3,216	-6,432	331,00
D	-5,876	-11,752	1105,00
E	3,226	6,453	333,10
F	6,006	12,011	1154,20
AB	-3,682	-7,365	433,90
AC	-0,117	-0,234	0,40
AD	5,938	11,876	1128,40
AE	-1,851	-3,701	109,60
AF	-2,062	-4,125	136,10
BC	-1,406	-2,812	63,30
BD	-2,520	-5,040	203,20
BE	2,215	4,430	157,00
BF	3,876	7,751	480,70
CD	2,274	4,549	165,50
CE	-0,852	-1,704	23,20
CF	-1,631	-3,262	85,20
DE	0,731	1,461	17,10
DF	-0,245	-0,490	1,90
EF	-1,215	-2,430	47,20
ABC	-0,419	-0,839	5,60
ABD	2,862	5,724	262,10
ABE	-1,494	-2,989	71,50
ABF	-1,815	-3,630	105,40
ACD	-1,945	-3,890	121,10

ACE	0,758	1,515	18,40
ACF	0,997	1,994	31,80
ADE	-0,883	-1,765	24,90
ADF	0,061	0,121	0,10
AEF	1,644	3,289	86,50

Tab. 9-2: CH₄-Ausbeute; Effekte, Regressionskoeffizienten und Quadratsumme

Faktor	Regressionskoef.	Effekt	Varianz
Durchschnitt	49,380	-	-
A	10,270	20,530	3372,46
B	-6,471	-12,942	1339,94
C	-3,130	-6,259	313,44
D	6,077	12,154	1181,83
E	3,017	6,034	291,31
F	1,416	2,832	64,16
AB	3,952	7,904	499,83
AC	1,456	2,912	67,83
AD	-3,193	-6,387	326,34
AE	0,585	1,171	10,96
AF	0,242	0,483	1,87
BC	-0,062	-0,124	0,12
BD	0,531	1,062	9,02
BE	-0,722	-1,443	16,66
BF	-1,067	-2,133	36,40
CD	-1,674	-3,348	89,68
CE	0,623	1,247	12,44
CF	0,200	0,399	1,28
DE	-0,496	-0,992	7,78
DF	0,019	0,038	0,01
EF	1,160	2,321	43,08
ABC	1,116	2,232	39,85
ABD	-0,540	-1,079	9,32
ABE	0,519	1,038	8,62
ABF	0,524	1,048	8,79
ACD	1,315	2,631	55,36
ACE	-0,531	-1,062	9,02
ACF	-0,447	-0,894	6,40
ADE	0,401	0,802	5,14
ADF	0,356	0,712	4,05
AEF	-0,644	-1,288	13,27

Tab. 9-3: CO-Ausbeute; Effekte, Regressionskoeffizienten und Quadratsumme

Faktor	Regressionskoef.	Effekt	Varianz
--------	------------------	--------	---------

Durchschnitt	10,900	-	-
A	-4,848	-9,697	752,24
B	2,008	4,017	129,08
C	0,628	1,256	12,61
D	-0,782	-1,564	19,58
E	-0,933	-1,866	27,84
F	0,445	0,891	6,35
AB	-0,995	-1,989	31,66
AC	-0,555	-1,111	9,87
AD	0,173	0,347	0,96
AE	-0,196	-0,392	1,23
AF	-0,488	-0,976	7,61
BC	0,235	0,471	1,77
BD	-0,038	-0,077	0,05
BE	0,550	1,099	9,67
BF	0,672	1,343	14,43
CD	0,607	1,214	11,80
CE	-0,568	-1,137	10,34
CF	-0,357	-0,713	4,07
DE	0,385	0,771	4,75
DF	0,465	0,929	6,91
EF	-0,560	-1,119	10,02
ABC	-0,530	-1,061	9,00
ABD	0,137	0,274	0,60
ABE	-0,513	-1,027	8,44
ABF	-0,549	-1,098	9,65
ACD	-0,687	-1,374	15,11
ACE	0,451	0,902	6,51
ACF	0,390	0,781	4,88
ADE	-0,342	-0,683	3,73
ADF	-0,317	-0,634	3,22
AEF	0,412	0,824	5,44

9.4 Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bezeichnung
p	Pa, bar	Druck
T	K, °C	absolute Temperatur
n	mol	Stoffmenge
p_v	%	Volumenprozent
X	%	Molprozent, Umsatz
t	h	Zeit

V	m ³ , l	Volumen
m	kg	Masse
x,y,z	-	Variablen
d	mm	Durchmesser
H	kJ/mol	Enthalpie
Y	%	Ausbeute
a	-	stöchiometrischer Faktor
q	-	stöchiometrischer Faktor für O ₂

Griechische Symbole

α	Verhältnis CO: CO ₂
σ	Standardfehler
Δ	Differenz

Hochgestellte Indizes

-

Tiefgestellte Indizes

<i>iso</i>	Isotherm
<i>R</i>	Reaktion
<i>a</i>	Außen
<i>i</i>	Innen

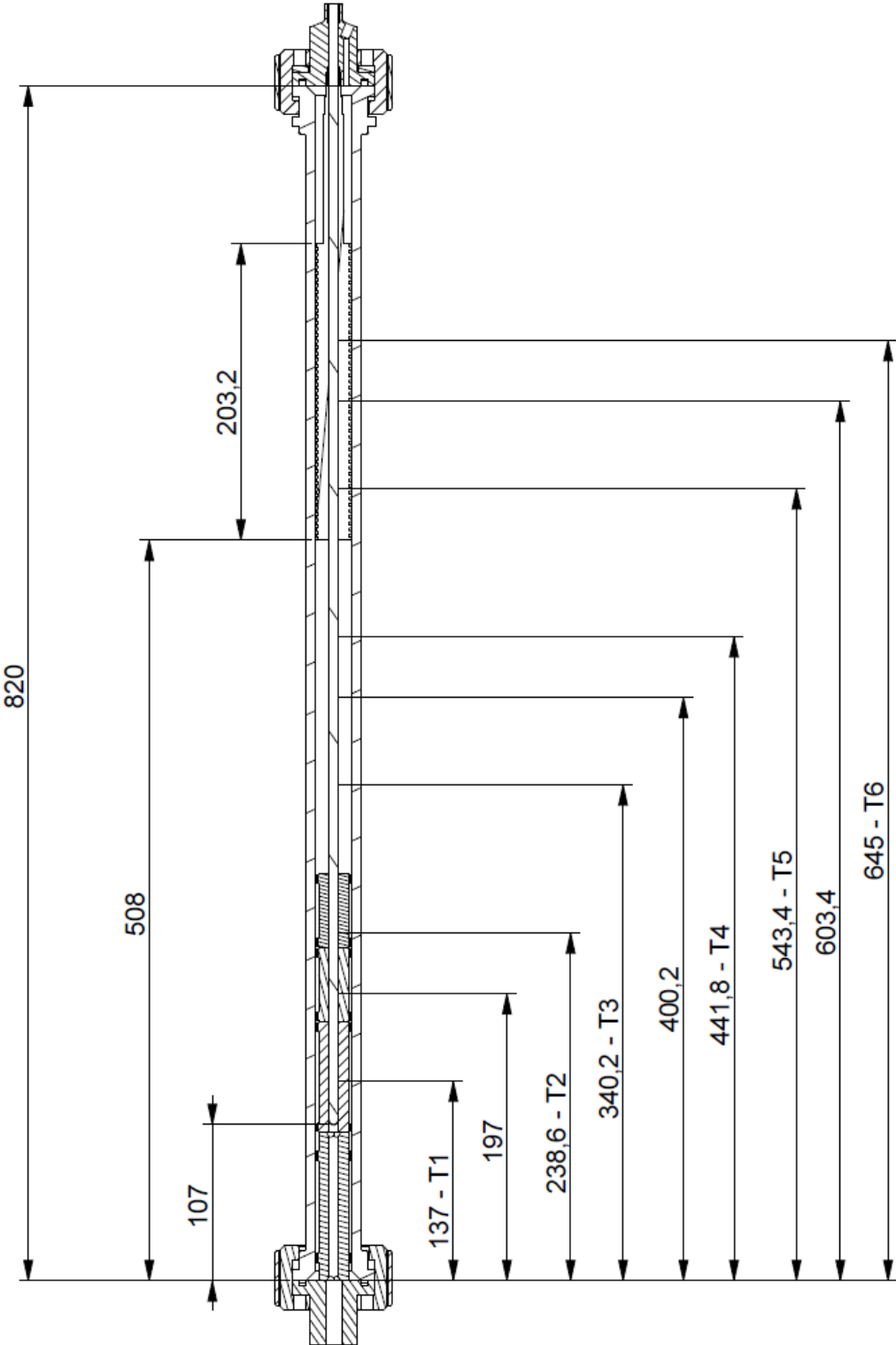
9.5 Abkürzungen

sccm	Standard cubic centimetres per minute
SCADA	Supervisory Control and Data Acquisition
MFC	Mass Flow Controller
GC	Gaschromatographie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
MV-H2	Membranventil, steuert Druck in Gasleitung
AV-H2	Sicherheitsventil, schließt bei Zwischenfällen im Gasabzug H2-Leitung (analog zur CO ₂ - und N ₂ -Leitung)
V-H2	Absperrventil, steuert Zufluss zu MFC1
V-H2-by	Absperrventil, steuert Bypass um MFC1
V-CO ₂	Absperrventil, steuert Zufluss zu MFC2

V-CO2-by	Absperrventil, steuert Bypass um MFC2
V-N2	Absperrventil, steuert Zufluss zu MFC3
DWV	Dreiwegeventil, ermöglicht Bypass um Reaktor
BPR	Gegendruckregler, gesteuert über PC, hält Druck im Reaktor
V-BPR-by	Absperrventil, ermöglicht Bypass um BPR für überdrucklosen Betrieb
V-RR-by	Absperrventil, regelt Fluss für Bypass um Reaktor
V-ab1	Kugelhahn zum Abzug
V-ab2	Nadelventil zum Abzug
V-GA1	Nadelventil zur Gasanalytik
V-GA2	Nadelventil vor Rotameter
T1 (-T6)	Thermoelement (TI), misst die Temperatur im Reaktorinneren
HT1 (-HT3)	Thermoelement, Heizmantel, misst die Temperatur direkt an Heizfläche
DR-WT	Druckreaktor-Wärmetauscher, kondensiert im Reaktor gebildeten Wasserdampf
MGK	Messgaskühler (-kondensator), kondensiert Wasseranteil im Messgas
N2	Stickstoff
H ₂	Wasserstoff
CO ₂	Kohlendioxid
CO	Kohlenmonoxid
CH ₄	Methan
H ₂ O	Wasser
SO ₃	Schwefeltrioxid
K ₂ O	Kaliumoxid
Fe	Eisen
Ca	Kalzium
Mg	Magnesium
Mn	Mangan
FeCO ₃	Eisenkarbonat
CaCO ₃	Kalziumkarbonat
MgCO ₃	Magnesiumkarbonat
FeO	Eisen(II)oxid, Wüstit (Mineral)
Fe ₂ O ₃	Eisen(III)oxid, Hämatit (Mineral)
Fe ₃ O ₄	Eisen(II,III)oxid, bzw. FeO.Fe ₂ O ₃ , Magnetit (Mineral)

RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
DoE	Design of Experiments (Statistische Versuchsplanung)
A	Faktor für Druck
B	Faktor für Temperatur
C	Faktor für Einwaage
D	Faktor für Kornklasse
E	Faktor für H ₂ :N ₂ -Verhältnis
F	Faktor für Feedvolumenstrom
KK	Kornklasse
r	Verhältnis H ₂ :N ₂
WW	Wechselwirkung

9.6 Reaktorbemaßungen



9.7 Liste der durchgeführten Versuche

Experimentbezeichnung	Datum	Oper.	Nr.	Kurzbeschreibung
BO_VV1	21.10.2015	BO	1	Vorversuch zum Probenhandling Glaswolle, 485 °C, 500 sccm N ₂
BO_VV2	22.10.2015	BO	2	Vorversuch zum Probenhandling Sieb, 485 °C, 500 sccm N ₂
BO_VV3	29.10.2015	BO	3	Vorversuch zum Probenhandling Glaswolle, 485 °C, 450 sccm H ₂ , 50 sccm N ₂
BO_TS_Siderit_500-1E_N2	03.11.2015	BO	4	Temperaturscan von Siderit 500-1E, Glaswolle, 500 sccm N ₂
BO_TS_Siderit_500-2E_HN91	04.11.2015	BO	5	Temperaturscan von Siderit 500-2E, Glaswolle, 450 sccm H ₂ , 50 sccm N ₂
BO_TS_Siderit_1000-1E_N2	05.11.2015	BO	6	Temperaturscan von Siderit 1000-1E, Glaswolle, 500 sccm N ₂
BO_TS_Siderit_1000-2E_HN91	10.11.2015	BO	7	Temperaturscan von Siderit 1000-2E, Glaswolle, 450 sccm H ₂ , 50 sccm N ₂
BO_TS_Siderit_1000-3E_HN11	11.11.2015	BO	8	Temperaturscan von Siderit 1000-3E, Glaswolle, 256 sccm H ₂ , 244 sccm N ₂
BO_TS_Siderit_1000-3E_HN37	12.11.2015	WA	9	Temperaturscan von Siderit 1000-4E, Glaswolle, 154 sccm H ₂ , 346 sccm N ₂
BO_TS_Siderit_2000-1E_N2	17.11.2015	BO	10	Temperaturscan von Siderit 2000-1E, 500 sccm N ₂
BO_TS_Siderit_2000-2E_HN91	18.11.2015	BO	11	Temperaturscan von Siderit 2000-2E, 450 sccm H ₂ , 50 sccm N ₂
BO_TS_Siderit_5000-1E_N2	19.11.2015	BO	12	Temperaturscan von Siderit 5000-1E, 500 sccm N ₂
BO_TS_Siderit_5000-2E_HN91	23.11.2015	BO	13	Temperaturscan von Siderit 5000-2E, 450 sccm H ₂ , 50 sccm N ₂
BO_TS_Leer_N2	24.11.2015	BO	14	Temperaturscan ohne Probe, 500 sccm N ₂
BO_TS_Leer_HN91	25.11.2015	BO	15	Temperaturscan ohne Probe, 450 sccm H ₂ , 50 sccm N ₂
BO_Iso.1_Siderit_5000-3E_HN91_350C_35g	02.12.2015	BO	16	Isothermer Versuch mit Siderit 5000-3E (90%H ₂ /10%N ₂) 350°C, 35g Einwaage
BO_Iso.2_Siderit_5000-3E_HN91_350C_60g	03.12.2015	BO	17	Isothermer Versuch mit Siderit 5000-3E (90%H ₂ /10%N ₂) 350°C, 60g Einwaage
BO_Iso.3_Siderit_5000-3E_HN91_350C_104g	09.12.2015	BO	18	Isothermer Versuch mit Siderit 5000-3E (90%H ₂ /10%N ₂) 350°C, 104.5g Einwaage
BO_Iso.4_Siderit_500-3E_HN91_350C_35g	10.12.2015	BO	19	Isoth. Vers. m. Siderit 500-3E (90%H ₂ /10%N ₂) 350°C, 35g Einw., mit Glaswolle
BO_Iso.5_Siderit_500-3E_HN91_350C_60g	14.12.2015	BO	20	Isoth. Vers. m. Siderit 500-3E (90%H ₂ /10%N ₂) 350°C, 60g Einw., mit Glaswolle
BO_Iso.6_Siderit_500-3E_HN91_350C_104g	15.12.2015	BO	21	Isoth. Vers. m. Siderit 500-3E (90%H ₂ /10%N ₂) 350°C, 104g Einw., mit Glaswolle
BO_Iso.7_Siderit_5000-4E_HN91_375C_60g	16.12.2015	BO	22	Isothermer Versuch mit Siderit 5000-4E (90%H ₂ /10%N ₂) 375°C, 60g Einwaage
BO_Iso.8_Siderit_500-4E_HN91_375C_60g	21.12.2015	BO	23	Isothermer Versuch mit Siderit 500-4E (90%H ₂ /10%N ₂) 375°C, 60g Einwaage, GW
BO_Iso.9_FZ_5000-4E_HN64_350C_60g_0P_867	11.01.2016	BO	24	Isothermer Vers. mit Siderit 5000-4E (60%H ₂ /40%N ₂) 350°C, 60g Einwaage, 867sccm
BO_Iso.10_FZ_5000-4E_HN64_350C_60g_6.5P_500	12.01.2016	BO	25	Isoth. Vers. mit Siderit 5000-4E (60%H ₂ /40%N ₂) 350°C, 60g Einwaage, 500sccm, 6.5 bar
BO_Iso.11_FZ_5000-5E_HN91_350C_60g_8P_867	13.01.2016	BO	26	Isoth. Vers. mit Siderit 5000-5E (90%H ₂ /10%N ₂) 350°C, 60g Einwaage, 867sccm, 8 bar
BO_Iso.12_FZ_5000-5E_HN91_375C_60g_0P_867	14.01.2016	BO	27	Isoth. Vers. mit Siderit 5000-5E (90%H ₂ /10%N ₂) 375°C, 60g Einwaage, 867sccm, 0 bar
BO_Iso.13_FZ_5000-6E_HN91_375C_104g_8P_867	19.01.2016	BO	28	Isoth. Vers. mit Siderit 5000-6E (90%H ₂ /10%N ₂) 375°C, 105g Einwaage, 867sccm, 8 bar
BO_Iso.14_FZ_5000-6E_HN64_350C_60g_8P_500	20.01.2016	BO	29	Isoth. Vers. mit Siderit 5000-6E (60%H ₂ /40%N ₂) 350°C, 60g Einwaage, 500sccm, 8 bar

Experimentbezeichnung	Datum	Oper.	Nr.	Kurzbeschreibung
BO_Iso.15_FZ_5000-7E_HN91_350C_104g_0P_867	21.01.2016	BO	30	Isoth. Vers. mit Siderit 5000-7E (90%H ₂ /10%N ₂) 350°C, 104g Einwaage, 867sccm, 0 bar
BO_Iso.16_FZ_500-4E_HN64_350C_60g_8P_867	25.01.2016	BO	31	Isoth. Vers. mit Sid. 500-4E (60%H ₂ /40%N ₂) 350°C, 60g Einwaage, 867sccm, 8 bar, GW
BO_Iso.17_FZ_500-5E_HN64_350C_104g_0P_867	26.01.2016	BO	32	Isoth. Vers. mit Si. 500-5E (60%H ₂ /40%N ₂) 350°C, 104g Einwaage, 867sccm, 0 bar, GW
BO_Iso.18_FZ_500-4E_HN64_350C_60g_0P_500	27.01.2016	BO	33	Isoth. Vers. mit Sid. 500-4E (60%H ₂ /40%N ₂) 350°C, 60g Einwaage, 500sccm, 0bar, GW
BO_Iso.19_FZ_500-6E_HN64_375C_104g_8P_867	02.02.2016	BO	34	Isoth. Vers. mit Si. 500-6E (60%H ₂ /40%N ₂) 375°C, 104g Einwaage, 867sccm, 8bar, GW
BO_Iso.20_FZ_500-7E_HN91_375C_104g_0P_867	03.02.2016	BO	35	Isoth. Vers. mit Sid 500-7E (90%H ₂ /10%N ₂) 375°C, 104g Einwaage, 867sccm, 0bar, GW
BO_Iso.21_FZ_500-5E_HN91_350C_60g_0P_867	04.02.2016	BO	36	Isoth. Vers. mit Sid. 500-5E (90%H ₂ /10%N ₂) 350°C, 60g Einwaage, 867sccm, 0 bar, GW
BO_Iso.22_FZ_5000-8E_HN91_350C_104g_8P_500	10.02.2016	BO	37	Isoth. Vers. mit Sid. 5000-8E (90%H ₂ /10%N ₂) 350°C, 104g Einwaage, 500sccm, 8 bar
BO_Iso.23_FZ_5000-10E_HN64_350C_104g_0P_500	11.02.2016	BO	38	Isoth. Vers. mit Sid. 5000-10E (60%H ₂ /40%N ₂) 350°C, 104g Einwaage, 500sccm, 0 bar
BO_Iso.24_FZ_500-8E_HN64_350C_104g_8P_500	15.02.2016	BO	39	Isoth. Vers. mit Sid 500-8E (60%H ₂ /40%N ₂) 350°C, 104g Einwaage, 500sccm, 8 bar, GW
BO_Iso.25_FZ_500-6E_HN64_375C_60g_8P_500	16.02.2016	BO	40	Isoth. Vers. mit Sid. 500-6E (60%H ₂ /40%N ₂) 375°C, 60g Einwaage, 500sccm, 8 bar, GW
BO_Iso.26_FZ_5000-5E_HN64_375C_60g_0P_500	17.02.2016	BO	41	Isoth. Vers. mit Sid. 5000-5E (60%H ₂ /40%N ₂) 375°C, 60g Einwaage, 500sccm, 0 bar
BO_Iso.27_FZ_5000-11E_HN64_375C_104g_0P_867	22.02.2016	BO	42	Isoth. Vers. mit Sid. 5000-11E (60%H ₂ /40%N ₂) 375°C, 104g Einwaage, 867sccm, 0 bar
BO_Iso.28_FZ_500-7E_HN91_375C_60g_8P_867	23.02.2016	BO	43	Isoth. Vers. mit Sid. 500-7E (90%H ₂ /10%N ₂) 375°C, 60g Einwaage, 867sccm, 8bar, GW
BO_Iso.29_FZ_500-9E_HN91_350C_104g_8P_867	25.02.2016	BO	44	Isoth. Vers mit Sid. 500-9E (90%H ₂ /10%N ₂) 350°C, 104g Einwaage, 867sccm, 8bar, GW
BO_Iso.30_FZ_500-6E_HN64_375C_60g_0P_867	29.02.2016	BO	45	Isoth. Vers mit Sid. 500-9E (60%H ₂ /40%N ₂) 375°C, 60g Einwaage, 867sccm, 0 bar, GW
BO_Iso.31_FZ_500-10E_HN91_350C_60g_8P_500	01.03.2016	BO	46	Isoth. Vers mit Sid. 500-10E (90%H ₂ /10%N ₂) 350°C, 60g Einwaage, 500sccm, 8bar, GW
BO_Iso.32_FZ_5000-12E_HN91_375C_60g_8P_500	02.03.2016	BO	47	Isoth. Vers mit Sid. 5000-12E (90%H ₂ /10%N ₂) 375°C, 60g Einwaage, 500sccm, 8bar
BO_Iso.33_FZ_500-10E_HN91_375C_104g_8P_500	03.03.2016	BO	48	Isoth. Vers mit Sid. 500-10E(90%H ₂ /10%N ₂) 375°C, 104g Einwaage, 500sccm, 8bar, GW
BO_Iso.34_FZ_5000-13E_HN64_375C_60g_8P_867	09.03.2016	BO	49	Isoth. Vers mit Sid. 5000-13E (60%H ₂ /40%N ₂) 375°C, 60g Einwaage, 867sccm, 8bar
BO_Iso.35_FZ_5000-14E_HN91_375C_104g_0P_500	10.03.2016	BO	50	Isoth. Vers mit Sid. 5000-14E (90%H ₂ /10%N ₂) 375°C, 104g Einwaage, 500sccm, 0bar
BO_Iso.36_FZ_5000-13E_HN64_350C_104g_8P_867	14.03.2016	BO	51	Isoth. Vers mit Sid. 5000-13E (60%H ₂ /40%N ₂) 350°C, 104g Einwaage, 867sccm, 8bar
BO_Iso.37_FZ_5000-15E_HN64_375C_104g_8P_500	15.03.2016	BO	52	Isoth. Vers mit Sid. 5000-15E (60%H ₂ /40%N ₂) 375°C, 104g Einwaage, 500sccm, 8bar
BO_Iso.38_FZ_5000-16E_HN91_350C_104g_8P_500	16.03.2016	BO	53	Wiederholung von Versuch Nr. 37 (BO_Iso-22...), mit Siderit 5000-16E
BO_Iso.39_FZ_500-11E_HN64_375_104g_0P_500	17.03.2016	BO	54	Isoth. Vers mit Sid. 500-11E(60%H ₂ /40%N ₂) 375°C, 104g Einwaage, 500sccm, 0bar, GW