

Kaltenböck Ilena, BSc

**Erweichungs- und Schmelzverhalten von reduzierten  
Eisenträgern unter Berücksichtigung des Einflusses von Alkalien**

**MASTERARBEIT**

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieurin

Masterstudium Technische Chemie

eingereicht an der

**Technischen Universität Graz**

Betreuer

Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Karl Gatterer  
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Johannes Schenk  
Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie

Graz, Oktober 2014



## **Meinen Eltern**



## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

### ***AFFIDAVIT***

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. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch

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 indicated all material which has been quoted either literally or by content from the used sources. The text document uploaded to TUGRAZonline is identical to the present master's thesis.

---

Datum/date

---

Unterschrift/(signature)



## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich mich bei meinen Betreuern Herrn Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Karl Gatterer, Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Johannes Schenk und Herrn Dipl.-Ing. Anton Pichler für die wertvollen Ratschläge und Anregungen recht herzlich bedanken.

Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei meinen Projektpartnern des K1-Met-Projektes, Voestalpine Stahl GmbH, Voestalpine Donawitz GmbH und Siemens Metals Technologies GmbH.

Vor allem möchte ich mich jedoch bei meiner Familie bedanken. Meinen Eltern, welche mich all die Jahre in jeder Hinsicht unterstützt haben. Meiner Schwester, welche mir sowohl mit persönlichem, als auch fachlichem Rat immer zur Seite stand. Und meinen Großeltern, die immer für mich da waren.

Des Weiteren möchte ich hier meine Freunde erwähnen, die mich seit Jahren bestärken und immer ein offenes Ohr für mich hatten.





## **Kurzfassung**

Die vorliegende Masterarbeit befasst sich mit der Untersuchung von Einflussfaktoren auf das Schmelzverhalten von Eisenerzen. Besonderes Augenmerk wurde auf den Einfluss von Alkalien, wie Na und K, gelegt.

Im praktischen Teil der Arbeit werden dazu optische und thermische Analysemethoden durchgeführt. Als Einsatzmaterial werden Pellets und Stückerze verwendet, welche bis zu einem Reduktionsgrad von etwa 80 % reduziert werden. Davor werden die Proben in 5 molarer NaOH bzw. KOH getränkt. Anschließend können die thermischen und optischen Vergleichsmessungen der gesättigten und ungesättigten Proben durchgeführt werden.

Mit Hilfe der Ergebnisse dieser Arbeit sollte der Einfluss auf die kohäsive Zone im Hochofenprozess bzw. auf Verfahren mit ähnlichen Bedingungen bestimmt werden.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, dass die schmelzflüssige Zone mit der Schmelztemperatur von metallischem Eisen übereinstimmt. Die Alkalien beeinflussen die kohäsive Zone - im Widerspruch zur Literatur - nur geringfügig bis gar nicht.

## **Abstract**

This Masterthesis deals with investigations on the melting behavior of iron ores in a blast furnace and its influencing factors, especially alkalis, like Na and K.

The practical part of the thesis contains optical and thermal analysis. Therefore pellets and lump ore are reduced up to a reduction degree of 80 %. Before the reduction, all materials were treated with 5 molar NaOH respectively KOH.

Optical and thermal analyzes are made of the treated and the untreated material.

The influence on the cohesive zone in a blast furnace or a similar process should be obtained with the results of this work.

The conclusion of this thesis shows that the melting zone of the ores correlates with the melting point of iron. Contradictory to literature alkalis have little to no effect on the cohesive zone.

# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Aufgabenstellung .....	2
2. Theoretische Grundlagen .....	4
2.1 Stahlerzeugung .....	5
2.1.1 Eisenerze .....	6
2.1.1.1 Aufbereitung .....	7
2.1.1.2 Mahlen/Brechen/Stückigmachen .....	9
2.1.2 Hochofenprozess .....	10
2.1.2.1 Einflussfaktoren auf das Erweichungs- und Schmelzverhalten der Eisenerze beim Reduktionsprozess- Na-, K-Kreislauf.....	15
2.1.2.2 Erweichungs- und Schmelzzone - Kohäsive Zone.....	18
2.1.3 Schmelzreduktionsverfahren.....	19
2.1.3.1 COREX® .....	19
2.1.3.1 FINEX® .....	21
2.2 Phasenumwandlungen- Eisen.....	22
2.3 Messtechniken .....	24
2.3.1 Thermoanalysen .....	24
2.3.1.1 Differential-Thermoanalyse/ Dynamische Differenzkalorimetrie .....	25
2.3.1.2 REAS-Apparatur .....	25
2.3.2 Weitere Analysen .....	26
2.3.2.1 Erhitzungsmikroskopie.....	26
2.3.2.2 Laser-Scanning-Konfokalmikroskopie .....	28
2.3.2.3 REM-EDX .....	29
2.3.2.4 RFA .....	30

3. Praktischer Teil .....	32
3.1 Probenvorbereitung.....	32
3.2 Reduktion der Proben .....	33
3.3 RFA.....	35
3.3.1 Probenvorbereitung RFA .....	36
3.3.2 Ergebnisse RFA.....	36
3.4 Erhitzungsmikroskopie .....	36
3.4.1 Probenvorbereitung Erhitzungsmikroskopie.....	37
3.4.2 Ergebnisse Erhitzungsmikroskopie .....	38
3.5 DTA/DSC- Messungen.....	41
3.5.1 Probenvorbereitung DTA/DSC.....	42
3.5.2 Ergebnisse DTA/DSC .....	43
3.6 Laser-Scanning-Konfokalmikroskopie .....	59
3.6.1 Probenvorbereitung Laser-Scanning-Konfokalmikroskopie .....	59
3.6.2 Ergebnisse Konfokalmikroskopie .....	60
3.7 REM-EDX.....	62
3.7.1 Probenvorbereitung REM-EDX .....	62
3.7.2 Ergebnisse REM-EDX.....	62
4. Ergebnisvergleich und Diskussion .....	64
5. Zusammenfassung .....	69
6. Literaturverzeichnis.....	71
7. Tabellen und Abbildungsverzeichnis .....	77
8. Anhang .....	80

# Abkürzungsverzeichnis

Ar	Argon
C	Kohlenstoff
CLSM	Konfokales Laser Scanning Mikroskop
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
DTA	Differential Thermoanalyse
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EHM	Erhitzungsmikroskopie
Fe	Eisen
H <sub>2</sub>	Wasserstoff
HO	Hochofen
K	Kalium
Kfz	Kubisch Flächen Zentriert
KOH	Kaliumhydroxid
Krz	Kubisch Raum Zentriert
LL	Limonitisches Stückerz
N <sub>2</sub>	Stickstoff
Na	Natrium
NaOH	Natriumhydroxid
O <sub>2</sub>	Sauerstoff
PB	Pellets
REM	Rasterelektronenmikroskop
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RT	Raumtemperatur

## 1. Einleitung und Aufgabenstellung

Das Verhalten von Eisenträgern unter thermischer Belastung hängt von einigen Faktoren ab. Die Art des Eisenträgers, der Anteil an metallischem Eisen, sowie der Anteil und die Art an Gangart können das Aufheizverhalten beeinflussen.

Es gibt verschiedene Verfahren zur Herstellung von Roheisen. Nach wie vor am häufigsten wird der Hochofenprozess eingesetzt. Hier werden zur Erzeugung von metallischem Eisen die Ausgangsstoffe zu Roheisen reduziert. Ausgangsstoffe sind Eisenerze, zumeist Eisenoxidverbindungen vermischt mit Gangart. Unter Abspaltung des Sauerstoffes durch das Reduktionsgas und festen Kohlenstoff sowie der Abtrennung der Verunreinigung in die Schlackenphase entsteht das Roheisen. Es wird ein geeignetes Reduktionsmittel, meist Koks, Erdgas oder Kohle, benötigt, welches den Sauerstoff der Eisenoxide bindet. Das durch den Hochofenprozess gewonnene Roheisen wird dann im Sauerstoffkonverter zu Rohstahl umgewandelt.

Weitere Verfahren zur Herstellung von Roheisen sind Schmelzreduktionsanlagen wie COREX<sup>®</sup> und FINEX<sup>®</sup>. Im Vergleich zum Hochofen können beide Verfahren ohne Koks betrieben werden, wodurch der Verfahrensschritt der Kokerei gegenüber dem Hochofen eingespart wird. Bei COREX<sup>®</sup> werden stückige Eisenerzträger, wie Stückerz und Pellets verwendet und bei FINEX<sup>®</sup> Feineisenerze. Roheisen ist ein Zwischenprodukt für die Rohstahlerzeugung, das nach dem Hochofen, COREX<sup>®</sup> oder FINEX<sup>®</sup> in einem Sauerstoffblaskonverter (LD Konverter) zu Rohstahl umgewandelt wird.

Ein weiteres Rohstahlerzeugungsaggregat stellt der Elektrolichtbogenofen dar. Hier wird Stahlschrott recycelt und zu Stahl veredelt. Der Ofen kann auch mit einem gewissen Anteil von flüssigem und festem Roheisen beschickt werden. Durch eine vorgeschaltete Direktreduktionsanlage können auch Eisenerze zu Eisenschwamm, DRI (Direct Reduced Iron) oder HBI (Hot Briquetted Iron) umgewandelt werden. Diese können dann auch im Lichtbogenofen weiter zu Rohstahl umgewandelt werden. Durch die Beschickung des Hochofens mit abwechselnd Möller (Eisenerz + Zuschlagstoffe) und Koks gelangen vor allem

durch die Gangart Alkalien, Natrium Na und Kalium K, in Form von Oxiden in den Hochofen.

Die im Hochofen herrschenden hohen Temperaturen und die reduzierenden Bedingungen führen zu einer Reduktion der Alkalioxide. Die reduzierten Alkalimetallen verdampfen durch die hohen Temperaturen zu gasförmigem Na und K, wodurch ein Teil bereits als Gichtgas den Hochofen verlässt. Der Großteil der Alkalien kann durch die Schlacke aus dem Hochofen ausgetragen werden. Ein Teil der Alkalimetalle kondensiert jedoch in niedrigeren Temperaturbereichen, wodurch sich Na und K im Prozesskreislauf anreichern. Dies ist problematisch, da die Leistung des Prozesses nachlässt und die Alkalien das Feuerfestmaterial im Hochofen beschädigen. Außerdem ändern sich Erweichungs- und Aufschmelzverhalten des Möllers sowie die Reaktivität des Kokes mit steigendem Alkalien-Gehalt.

Im Zuge dieser Diplomarbeit wurde der Einfluss der Alkalien auf das Schmelzverhalten der reduzierten Eisenträger untersucht. Dazu wurden Vergleichsmessungen zwischen K- und Na-gesättigten und ungesättigten Proben durchgeführt.

Es wurden thermoanalytische Messungen an DTA/DSC (Differential Thermoanalyse und Dynamische Differenzkalorimetrie) und optisch-analytische Messungen am Erhitzungsmikroskop, Rasterelektronenmikroskop gekoppelt mit EDX (Energiedispersiver Röntgenspektroskopie) und Konfokalmikroskop durchgeführt. [1][2][3][4]

## 2. Theoretische Grundlagen

Die Verwendung und Verarbeitung von Eisen wurde historisch erst sehr spät entdeckt. Erst nach Blei, Zinn, Kupfer und Gold wurde Eisen zuerst zur Herstellung von Schmuck und später zur Erzeugung von Werkstoffen (Werkzeugen und Waffen) eingesetzt. Die Verarbeitung von Eisen war um einiges komplizierter als die anderer Metalle, da es nicht in reiner Form (metallisches Fe) vorkommt.

Eisen kommt hauptsächlich in Form von Eisenoxiden, bzw. in Verbindung mit anderen nicht-metallischen Elementen vor, weshalb erst Technologien zur Reduktion der Eisenträger zu metallischem Eisen entwickelt werden mussten, um die Verformbarkeit bzw. Schmiedefähigkeit zu erlangen.

Diese ersten Technologien wurden von den Hethitern eingeführt, wobei sie aus Eisenerzen härtbaren Stahl entwickelten. Um 1400 v. Chr. haben die Hethiter aus Eisenerzen durch Verhüttung in Rennöfen Eisen gewonnen. Rennöfen waren Schachtofen aus Lehm oder Steinen und damit dem heutigen Hochofen bereits sehr ähnlich. Eine anschließende Veredelung des Roheisens führte dann zu Stahl, woraus Schmuck, Werkzeuge und Waffen angefertigt werden konnten. [5][6]

An dieser grundlegenden Prozedur hat sich über die Jahrtausende kaum etwas verändert.

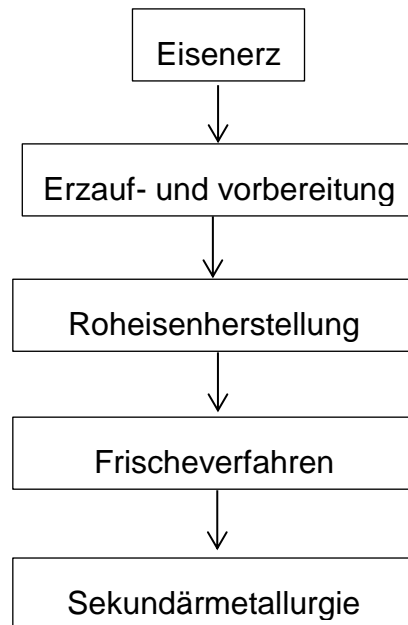
Heutzutage kann Rohstahl über vier verschiedene Prozesswege hergestellt werden. Die am häufigsten eingesetzte Herstellung von Rohstahl aus Eisenerzen findet über zwei Schritte statt. Das Eisenerz wird mittels Hochofenprozess zu Roheisen reduziert, welches durch einen Sauerstoffkonverter im Frischeverfahren weiter zu Stahl veredelt wird. [5]

Für den Einsatz des Eisenerzes im Hochofen oder einer anderen Reduktionsanlage, müssen diese vorbehandelt werden.



## 2.1 Stahlerzeugung

Die wichtigsten Schritte vom Eisenerz bis zum Stahl sind im folgenden Fließschema und in Abbildung 1 dargestellt:



Einsatzstoffe    Reduktionsmetallurgie    Rohstahlerstellung    Sekundärmetallurgie

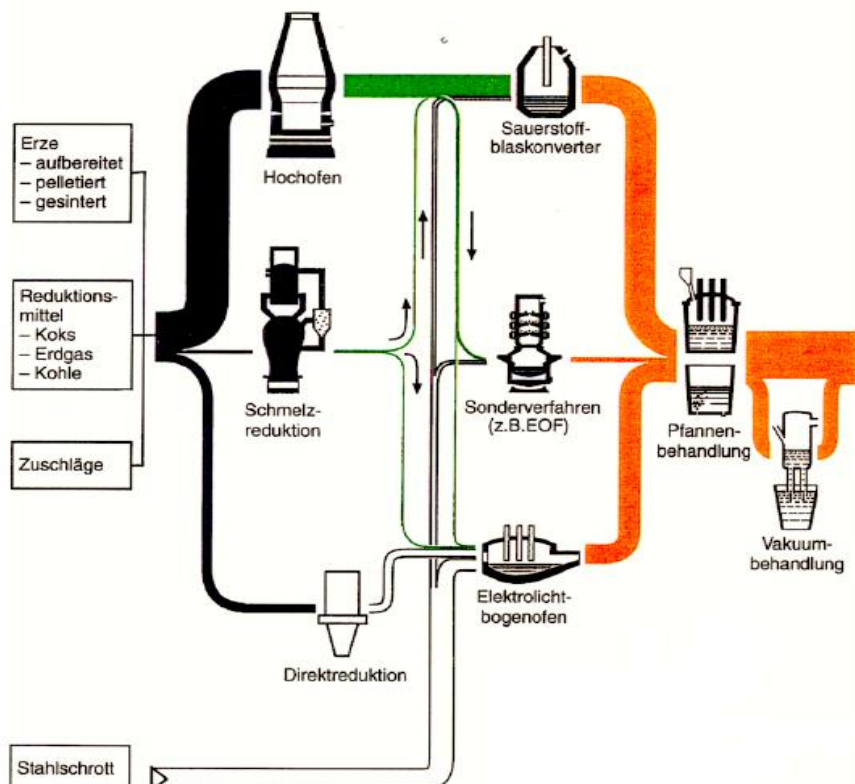


Abbildung 1: Vom Erz zum Stahl [1]

### 2.1.1 Eisenerze

Eisenerze kommen in unterschiedlichen Oxidationsstufen vor. Die häufigsten Verbindungen stellen folgende Eisenoxide dar:

- Magnetit,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , welches ein magnetisches Erz mit hohem Eisengehalt und meistens saurer Gangart ist. Die Verbindung weist 2  $\text{Fe}^{3+}$  und 1  $\text{Fe}^{2+}$  auf und hat als Kristallgitter eine Spinellstruktur. Diese ist verantwortlich für die Hemmung der Reduktionskinetik von Magnetit mit gasförmigen Reduktionsmitteln ( $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$ ).
- Hämatit,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist nicht magnetisch, teilt aber die restlichen Eigenschaften, wie saure Gangart und hohen Eisengehalt mit dem Magnetit. Durch die geringere Bindungsstärke der Fe- und O-Atome, beide Fe-Atome sind zweiwertig,  $\text{Fe}^{2+}$ , kann jedoch Hämatit leichter zu metallischem Eisen reduziert werden. [1]
- Hämatit kann auch in Verbindung mit Wasser vorkommen:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  stellt eine Kristallwasser-Verbindungen dar, welche trotz Wasser einen festen Aggregatzustand aufweisen. Es gibt 2 Kristallwasser-Verbindungen in Eisenhydroxid -Erzen, den Goethit,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und die am weitesten verbreitete Eisenoxid-Verbindung, den Limonit,  $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ . Der Eisengehalt der beiden Verbindungen ist um einiges geringer als der des Magnetit und Hämatit. Im Vergleich haben Magnetit und Hämatit bis zu 70 Massen-% Eisen, Limonit und Goethit nur um die 60 Massen-% Fe. [7]

Es gibt noch einige Eisenerze, welche nicht vorwiegend aus Oxiden bestehen. Beispiele dafür sind Eisencarbonate wie zum Beispiel Spateisenerz,  $\text{FeCO}_3$ , Manganerze, Eisensilikate, Eisensulfide etc. Diese Eisen-Verbindungen werden hier nicht näher betrachtet, da für die praktische Arbeit ausschließlich Eisenoxid-Erze verwendet wurden.

Wie bereits erwähnt, haben die meisten natürlich vorkommenden Eisenerze Gangart-Anteile, sogenanntes taubes Gestein, welches unerwünschte Begleitelemente beinhaltet. Es gibt saure Gangart, meistens Silikatverbindungen; und basische Gangart, wie Kalkstein. Diese Verunreinigungen, können unerwünschte Nebenreaktionen hervorrufen, wodurch die Umwandlung zu Roheisen beeinflusst wird. Außerdem erhöht die einhergehende Gewichtssteigerung die Transport- und Prozesskosten, weshalb die Gangart bereits am besten beim Erzabbau zu einem großen Teil abgetrennt werden sollte. Dies stellt die Vorscheidung/Sortieren dar, welche der erste Schritt des Weges vom Roherz bis hin zu dem einsatzbereiten Erz ist. [5][7]

### 2.1.1.1 Aufbereitung

Bei der Vorscheidung wird nach Erz-Typ und Verfahren unterschieden. Es gibt die Schweretrennung, die optische Trennung, die Flotation und die Magnetscheidung, wobei unterschiedliche physikalische Eigenschaften (Dichte, optische Eigenschaften, Benetzbarkeit und Ferromagnetismus) der aufzubereitenden Proben ausgenutzt werden.

Bei der Schweretrennung kommt das *Schwimm-Sink-Verhalten* zum Einsatz, bei welchem die Erze in eine Flüssigkeit mit bestimmter Dichte gegeben werden und so ein Großteil der Gangart vom Eisenoxid abgetrennt werden kann.

Optische Trennung beruht auf der Trennung nach Farben:

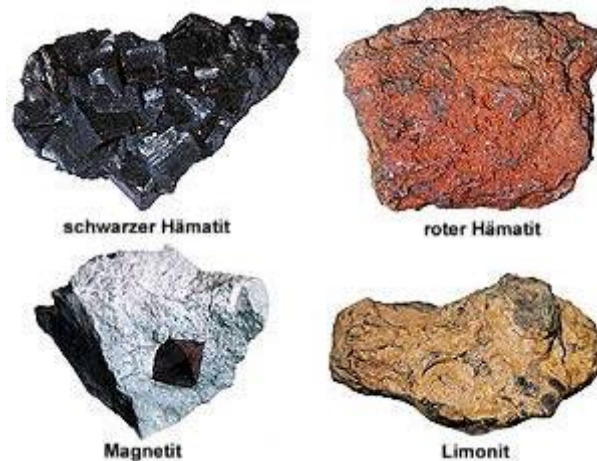


Abbildung 2: die häufigsten verwendeten Eisenerze [8]

Bei der Flotation wird die Benetzbarkeit des Materials ausgenutzt. Ein sogenannter Sammler kommt in die Flüssigkeit (meist Wasser) mit den Erzen, durch Einleiten von Luft bildet sich ein Schaum. Hydrophobe Teilchen gehen in den Sammler über und kommen so an die Oberfläche der Flüssigkeit, dem Schaum, wo sie dann abgetrennt werden können. Hydrophile Produkte bleiben in der Flüssigkeit zurück und sinken ab.

Die Magnetscheidung wird bei ferromagnetischen Erzen, wie Magnetit und diamagnetischen Erzen, wie Hämatit eingesetzt. Es werden die magnetischen Erzanteile von der nichtmagnetischen Gangart getrennt.

[9][10]

Prinzipiell liegen Erze entweder in Form von Stückerzen oder in Form von Feinerzen vor, welche sich in der Korngröße und somit für die weitere Verarbeitung unterscheiden. Korngrößen, wie sie im Prozess verwendet werden, sind in **Fehler! Ungültiger Eigenverweis auf Textmarke.** angeführt.:

Tabelle 1: Verwendung der Erze mit verschiedenen Korngrößen [5]

	Stückerz	Feinerz	
Korngröße	6-30mm	0,1-10mm	<1mm (besser <0,1mm)
Verwendung	Direkt	Sinter	Pellet

Durch einen sogenannten *Klassiervorgang* werden die Erze unterschiedlichster Korngrößen voneinander getrennt.

Es wird prinzipiell zwischen zwei Klassier-Arten, nämlich dem Stromklassieren und dem Siebklassieren, unterschieden. Beim Siebklassieren besitzt der Behälter annähernd gleich große Öffnungen, wodurch die Feinerze durchfallen und so vom Stückerz/Grobgut abgetrennt werden können. Es gibt auch Stufensiebe, womit mehrere Fraktionen von Korngrößen erzeugt werden können.

Stromklassieren trennt die Erze mit unterschiedlichen Korngrößen nach ihrer Dichte. Beim Stromklassieren wird zwischen Nass- und Trockenstromklassieren unterschieden. [5] [10]

### **2.1.1.2 Mahlen/Brechen/Stückigmachen**

Die Feinerze müssen im Vergleich zu Stückerzen, welche bei gegebener Korngröße unmittelbar für die Reduktion zu Roheisen eingesetzt werden können, vorbereitet werden. Die Vorbereitungen beruhen entweder auf einem Sinter- oder einem Pelletier-Prozess. Je nach Korngröße kommen die Feinerze, zusammen mit Koks und Zuschlägen in eine Pelletier- oder Sinteranlage. Einzig bei Wirbelschichtreduktionsanlagen (siehe Kapitel 2.1.4.1 FINEX<sup>®</sup>), Drehrohröfen oder Drehherdöfen ist ein direkter Einsatz von Feinerzen in den Reduktionsprozess möglich.

Beim Sintern, dem Stückigmachen von gröberen Feinerzen, verbinden sich Feinerze durch oberflächliches Aufschmelzen und Agglomeration der Partikeln. Durch die hohen Temperaturen verflüchtigen sich zum Teil unerwünschte Begleitelemente, wie beispielsweise CO<sub>2</sub>.

Beim Pelletieren werden die Feinerze (mind. <1mm) mit Hilfe von Bindern und Wasser zu Pellets agglomeriert. Im Unterschied zum Sinterprozess werden beim Pelletieren die Proben erst nach dem Agglomeriervorgang erwärmt; die noch feuchten Pellets werden getrocknet und gebrannt.

Die Pelletsproduktion erfolgt meistens direkt an der Mine, wohingegen der Sinter aufgrund der geringeren Lagerfähigkeit meistens beim Hüttenwerk hergestellt wird.

Der Prozessschritt *Mahlen/Brechen* betrifft die Stückerze. Bei Korngrößen <6mm, muss das Material *aufgemahlen* werden, um im Weiteren als Feinerz verwendet werden zu können. Körner >30mm müssen *gebrochen* werden, damit eine vollständige Reduktion gewährleistet werden kann.

Es kann ein weiterer Klassier-/Siebvorgang stattfinden, um für die folgenden Reduktionsvorgänge eine einheitliche Eduktgröße zu garantieren. [5][11]

### 2.1.2 Hochofenprozess

Der Hochofen besteht aus einem, mit feuerfestem Innenmaterial ausgekleideten, kontinuierlich arbeitendem Schachtofen.

Als Ausgangsstoff/Beschickungsgut beim Hochofenprozess dient Eisenerz in Form von Stückerz, Sinter und/oder Pellets. Zusammen mit Zuschlagsstoffen wie etwa Kalk wird das Erz als Möller abwechselnd mit Koks über die Beschickungsanlage, in den Hochofen chargiert. Der Koks hat die Funktion des Reduktionsmittels der Eisenoxidverbindungen, Brennstoffs und Stützgerüsts für die Feststoffsäule im Ofen.

Wie in Abbildung 3 gezeigt, besteht ein Hochofen aus 5 Teilen: Gicht, Schacht, Kohlensack, Rast und Gestell.

Die Gicht ist im oberen Teil des Schachtofens, wo sich die Beschickungsanlage und die Gichtgasableitung befinden. Der Gicht folgt nach unten der Schacht, welcher einen Großteil des Ofenraums ausmacht.

Die konische Form des Schachtes begünstigt ein Absinken des Beschickungsguts und verhindert so nach seinem durch die hohen herrschenden Temperaturen bedingten Ausdehnen das Absetzen im Ofen-Inneren.

Nach dem Kohlensack, in dem der Möller am stärksten mit dem Koks reagiert, folgt die Rast, bei der dann der eigentliche Schmelz- und Reduktionsprozess stattfindet. Es werden Temperaturen von bis zu 2000°C erreicht. Die Heißluftleitung sorgt für das Einblasen des Sauerstoffs in den Prozess, wodurch das Gegenstromprinzip des Hochofens entsteht. Das Beschickungsgut, Möller und Koks, sinkt von oben nach unten ab, währenddessen das Reduktionsgas, das aus der Reaktion des Heißwindes mit Koks in den Blasformen entsteht, vom unteren Teil des Ofens nach oben strömt.

Der Heißwind liefert den Sauerstoff zur Verbrennung des Kokes zu CO nach Gleichung (6). Bei modernen Hochofen wird durch das Einblasen von Kohle, Erdöl und Gas in die Blasformen auch Wasserstoff eingebracht, demzufolge enthält das Reduktionsgas auch einen kleineren Anteil von H<sub>2</sub>.

Das Gestell bildet den unteren Teil des Hochofens, wo das angesammelte, flüssige Roheisen über den Abstich von der Schlacke abgetrennt werden kann.

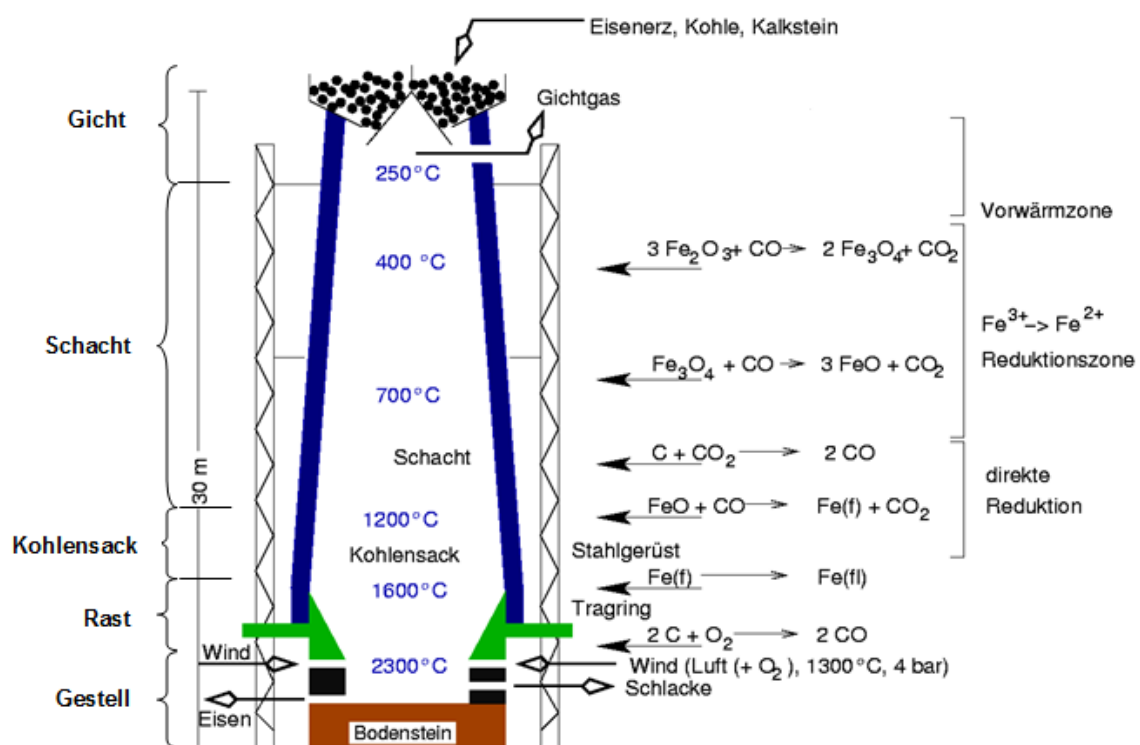


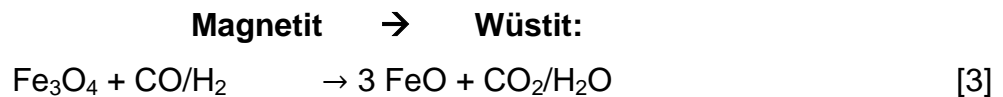
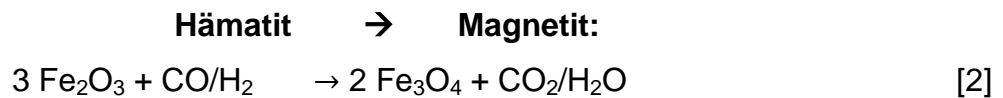
Abbildung 3: Hochofen [12]

Es finden folgende Reaktionen in den zugehörigen Zonen statt:

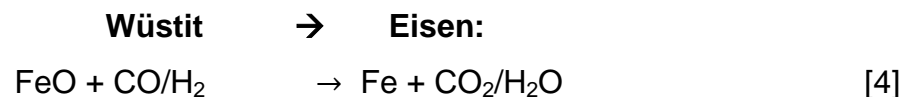
In der Vorwärmzone verflüchtigt sich die Feuchtigkeit des Beschickungsguts und verlässt über das Gichtgas den Prozess:



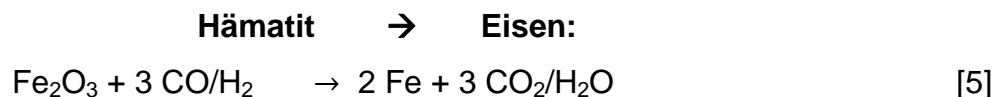
Beginnend mit der indirekten Reduktionszone können folgende Gleichungen angeschrieben werden:



Bei der direkten Reduktion finden folgende Reaktionen statt:



(Bruttoreaktion der indirekten Reduktion:



Gleichung [5] stellt das, zwischen Kohlenmonoxid und Kohlendioxid herrschende Boudouard-Gleichgewicht dar. Das Boudouard-Gleichgewicht liegt bei Atmosphärendruck unter 600°C auf der Seite des CO<sub>2</sub>. Gasförmiges CO<sub>2</sub> entsteht aus dem festen C vom Koks und dem gasförmigen O<sub>2</sub> des Heißwindes in Form einer exothermen Reaktion:

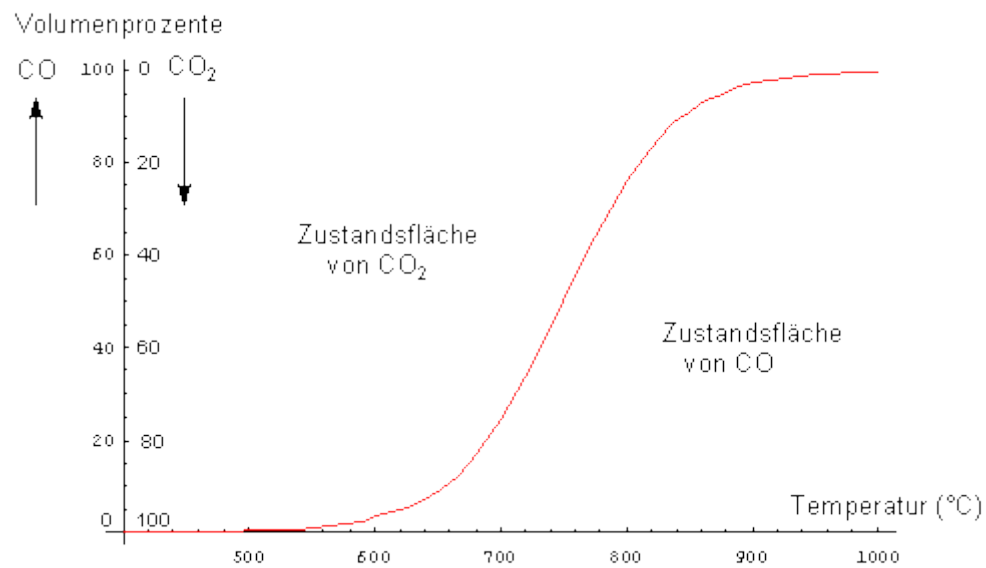


Die Boudouard-Reaktion ist endotherm, sprich es muss Energie (in Form von Wärme) zugeführt werden. Bei Temperaturen über 1000°C verschiebt sich das Gleichgewicht vollständig auf die Seite des CO. In Abbildung 4 ist das Boudouard-Gleichgewicht in Abhängigkeit von der Temperatur gezeigt. [13][14]

Entlang der Gleichgewichtslinie gilt für die Boudouard-Reaktion (1bar)[5]:







**Abbildung 4: CO<sub>2</sub>/CO – Gleichgewicht in Abhängigkeit der Temperatur bei Atmosphärendruck [14]**

Die kohäsive Zone stellt den Bereich vom Beginn des Erweichens bis hin zum gänzlichen Schmelzen des Beschickungsgutes dar. Dieser Bereich wird in Kapitel 2.1.2.2 *Erweichungs- und Schmelzzone- Kohäsive Zone* genauer beschrieben.

[1][2][3][4][5][7][8]

Abbildung 5 zeigt den Prozesskreislauf innerhalb des Hochofenprozesses.

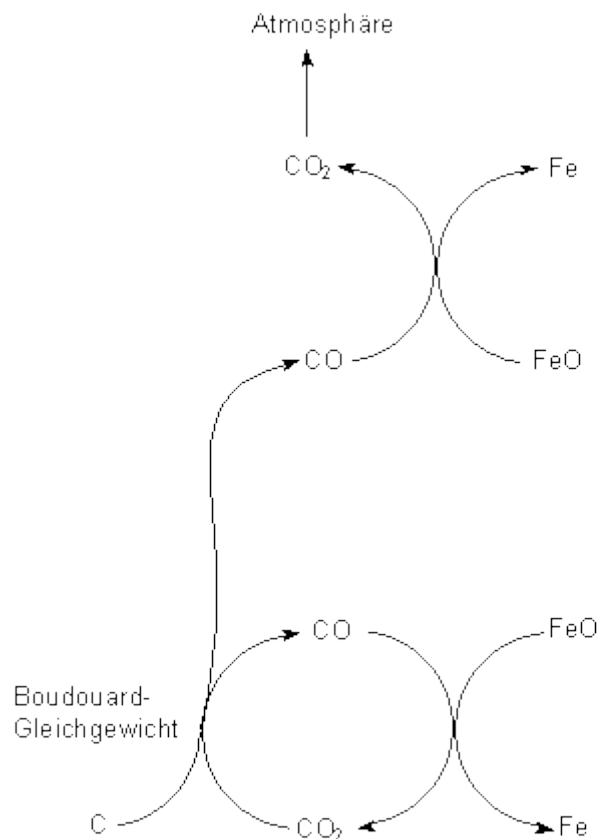


Abbildung 5: Prozesskreislauf im Hochofenprozess [15]

Die Gleichgewichtskonstante ist wie folgt gegeben (unter Vernachlässigung der Aktivität der festen Phasen und Druckverhältnissen):

$$K = \frac{[CO]^2}{[CO_2]} \quad [8]$$

Wenn das (Konzentrations-)Verhältnis  $CO_2$  zu  $CO$  kleiner  $K$  ist, liegt das Gleichgewicht der Reaktion  $C + 2 FeO \rightarrow CO_2 + 2 Fe$  (eigentlich:  $Fe_{0,947}O + CO \rightarrow CO_2 + 0,947 Fe$ ) [2] auf der rechten Seite, wodurch mehr metallisches Eisen, durch Reduktion des  $FeO$ , gebildet wird. Es sollte also, um einen optimalen Reduktionsprozess zu erzielen, kontinuierlich  $CO_2$  aus dem Prozess entfernt werden. Dies geschieht zum Einen durch den Austrag des  $CO_2$  durch das Gichtgas und zum

Anderen durch die Umwandlung des CO<sub>2</sub> zu CO in der endothermen Boudouard-Reaktion [5]. [2] [15]

### 2.1.2.1 Einflussfaktoren auf das Erweichungs- und Schmelzverhalten der Eisenerze beim Reduktionsprozess- Na-, K-Kreislauf

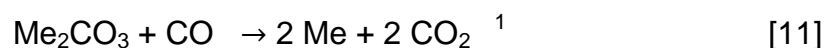
Die im Hochofen (und auch anderen Reduktionsverfahren) eingesetzten Eisenerze werden als *Möller* gemeinsam mit Koks in den Hochofenprozess eingebracht. Der Möller besteht aus den Eisenerzen, der Gangart und Zuschlagstoffen. Die Zuschlagstoffe sollten zur besseren Schlackenbildung und dem damit einhergehenden Schutz des Feuerfestmaterials des Hochofens beitragen. Durch diese Zuschlagstoffe, aber auch durch den Koks und die Gangart, gelangen einige unerwünschte Elemente, wie Na und K in den Reduktionsprozess. Diese liegen hauptsächlich in Form von Oxid- und Silikat-Verbindungen vor. Aber auch als Chlorid-, Ferrit- und Karbonat-Verbindungen. [16]

Die Alkalioxide reagieren zum Teil mit SiO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und CaCO<sub>3</sub> der Gangart zu Alkalisilikaten bzw. -karbonaten:



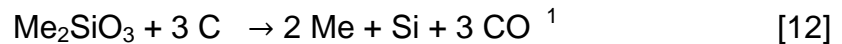
Wie in Kapitel 2.1.1 *Eisenerze* bereits erwähnt, ist die Gangart in den meisten Fällen sauer, weil sie zum größten Teil aus Silikaten und SiO<sub>2</sub> besteht. Ein basischer Zusatz, z.B. Kalkstein CaCO<sub>3</sub> oder Branntkalk CaO ermöglicht erst das Verschlacken der höherschmelzenden, sauren Gangart. [17]

Ein Teil dieser Alkaliverbindungen wird im Gestell durch die sehr hohen Temperaturen und durch das Reduktionsgas im Reduktionsprozess zu flüchtigen Alkalimetallen, Na und K reduziert:

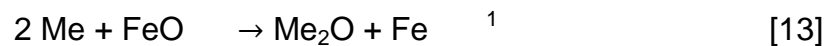


---

<sup>1</sup> Me=K, Na



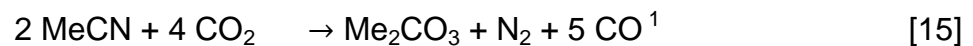
Ein Teil der flüchtigen Elemente verlässt den Hochofen mit dem Gichtgasaustrag. Durch den Aufstieg der gasförmigen Alkalimetalle im Schachtofen und den damit einhergehenden niedrigeren Temperaturen bis hin zur Vorwärmzone, kondensiert jedoch ein Teil der Metalle wieder an der Möllersäule, und rinnt dem Schacht entlang wieder hinunter in die kohäsive Zone. Die Alkalimetalle reoxidieren, zum Teil durch Binden des Sauerstoffs vom FeO, wodurch eine einhergehende Reduktion von FeO zu Fe stattfindet:



Oder sie reagieren mit C und N<sub>2</sub> entsprechend folgender Gleichung zu Cyaniden:



Die Cyanide reagieren wieder zurück in Alkalioxide und Alkalikarbonate, wodurch sich der Alkalikreislauf schließt:



Ein weiterer Anteil der Alkalien kann durch die Schlacke in Form von Alkalisilikaten aus dem Hochofen ausgetragen werden. Dies hängt jedoch unter anderem von der Basizität der Schlacke ab. Die Basizität von Schlacken bezieht sich auf das Verhältnis der basischen- zu den sauren-Anteilen. Bei einer Basizität kleiner als eins handelt es sich um saure Schlacken (saure Gangart → hoher SiO<sub>2</sub> Gehalt), welche den Austrag der Alkalien begünstigen, da sie sich mit ihnen zu Alkalisilikaten binden und so in die Schlackenphase übergehen. Mit basischen Schlacken (Basizität größer eins) werden weniger Alkalien aus dem Prozess ausgetragen. [18]

Ein weiterer geringer Anteil von Na und K wird vom feuerfesten Material der Möllersäule absorbiert.

---

<sup>1</sup> Me=Na, K

Der Rest der Alkalien, welcher weder durch den Gichtgasaustrag, die Schlacke oder durch Absorption an der Säule den Reduktionsprozess verlässt, reichert sich im Prozesskreislauf immer weiter an. Die Schmelzpunkte der Alkalisilikate liegen mit  $1089^{\circ}\text{C}$  für Natriumsilikat und  $997^{\circ}\text{C}$  für Kaliumsilikat weit unterhalb des Schmelzpunktes von metallischem Eisen ( $1536^{\circ}\text{C}$ ). [19]

Durch diese Anreicherung wird der Erweichungs-/Schmelzbereich des Möller weiter herabgesetzt und der Bereich der kohäsiven Zone verbreitert sich weiter.

Der genaue Alkalienkreislauf wird in Abbildung 6 veranschaulicht. Auf der Abbildung links sind die im Alkalienkreislauf ablaufenden Reaktionsgleichungen ([7]-[14]) angegeben. [3] [16] [19] [20] [21]

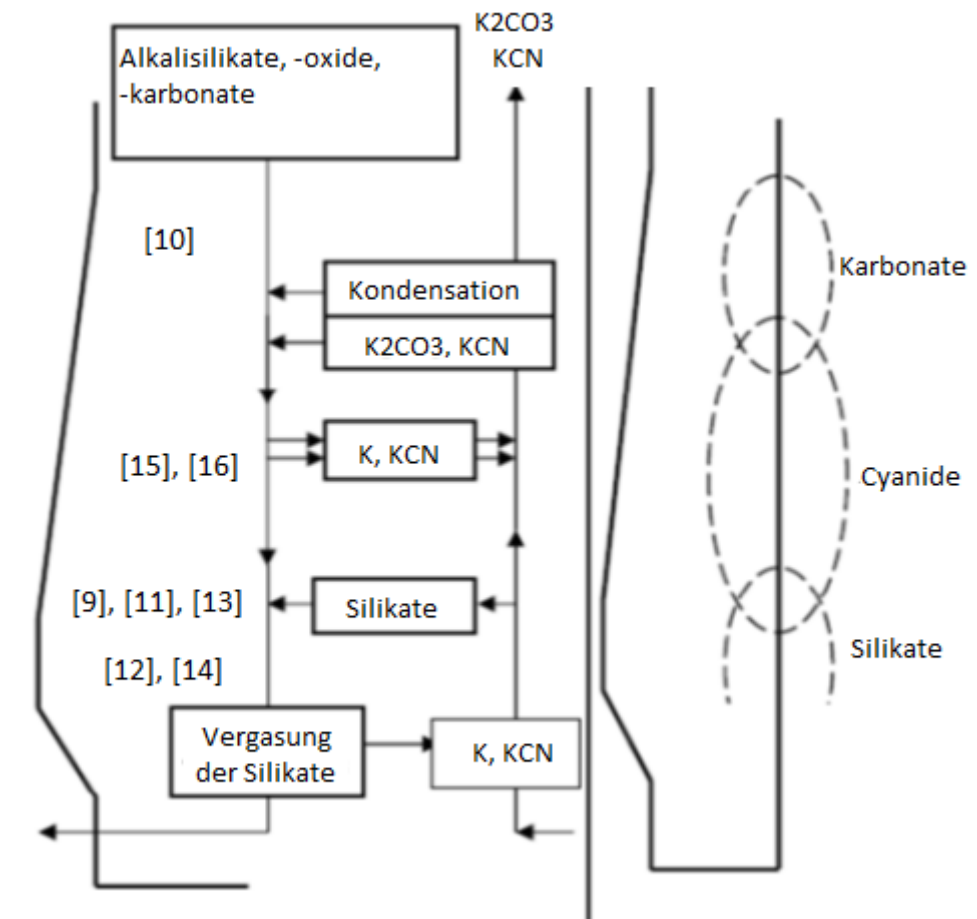


Abbildung 6: Alkalienkreislauf im Hochofenprozess [19]

Die Beeinflussung des Temperatur- und Schmelzverhaltens der Alkalien auf die des Möllers werden näher behandelt und folgend auch im praktischen Teil mit Hilfe von optischen und thermischen Analysen untersucht.

### 2.1.2.2 Erweichungs- und Schmelzzone - Kohäsive Zone

Der Beginn des Erweichens bis hin zum vollständigen Aufschmelzen der Möllerstoffe im Hochofenprozess wird *kohäsive Zone* genannt. Sowohl die oxidischen Phasen, die Gangart, als auch das metallische Eisen erweichen und schmelzen in diesem Bereich. Je schmaler der Bereich der kohäsiven Zone ist, desto leistungsstärker ist der Hochofenprozess und desto weniger Koks wird verbraucht. Durch einen niedrigeren Kokeinsatz entstehen außerdem weniger CO<sub>2</sub>-Emissionen.

Daher wird sowohl aus ökonomischer, als auch ökologischer Sicht ein schmaler Bereich der kohäsiven Zone erstrebt. Außerdem verhindert ein enger Bereich vom Aufschmelzen bis hin zum Fließpunkt einen zu hohen Druckabfall im Zonenbereich und verbessert damit die Gasverteilung im Ofen.

Der Beginn des Erweichens sollte relativ spät einsetzen, sprich der Schmelzpunkt sollte möglichst hoch sein, damit die Gasausnutzung im oberen Bereich des Hochofens am effizientesten ist. Die Möllerstoffe beginnen laut Literatur bereits bei 900°C zu erweichen, was einen sehr breiten Bereich der kohäsiven Zone bedeutet.

[22]

Die an der Möllersäule festsitzenden, gasdurchlässigen Koksschichten werden von Sauerstoff durchströmt, wodurch CO<sub>2</sub> und im weiteren CO gebildet wird.

Sobald Eisenerze schmelzen, sind sie nicht mehr permeabel für das Reduktionsgas, wodurch auch ein Druckabfall entsteht. Dadurch werden die Erze weniger schnell und in einem breiteren Temperaturbereich reduziert, die kohäsive Zone erweitert sich.

Im Zuge der Abstellung eines Hochofens, durch eine gezielte Abkühlung, konnte gezeigt werden, dass sich sogenannte *kohäsive Platten* ausbilden und keine kompletten kohäsiven Schichten. Diese gekühlten Platten sind dichte, hochreduzierte Möllerstoffe mit Reduktionsgraden von bis zu 90%, wobei die Stückerz- bzw. Sinter-

Anteile in den kohäsiven Platten fast zur Gänze reduziert werden, nur die Pellets enthalten noch Wüstit-Schlacken-Anteile. In diesem Bereich bildet der Koks keine Fenster aus, wodurch keine Gasströmung durch die Platten, sondern nur um diese herum stattfindet. [23] [24]

Es wird sowohl eine minimale Dicke der Koksschichten (ca. drei Mal der Dicke eines einzelnen Kokspartikels), als auch eine möglichst geringe Dicke der Erzsichten benötigt, um einen kompletten Schmelzvorgang der Eisenerze zu garantieren. [22] [25] [26]

Ebenfalls große Einflussfaktoren auf den Bereich der kohäsiven Zone haben der Kohlenstoffgehalt und die Querschnittsfläche der Einsatzstoffe. Je größer die Einsatzstoffe sind, desto länger dauert der Schmelzprozess. [27]

### 2.1.3 Schmelzreduktionsverfahren

Ähnlich wie beim Hochofenprozess wird bei der Schmelzreduktion Roheisen aus Eisenerzen hergestellt, wobei der Frischprozess zur Rohstahlherstellung folgt.

Da beim Hochofenprozess die CO<sub>2</sub>-Belastung sehr hoch bzw. der Preis der Kokskohle als Hauptkohlenstoffträger hoch ist, werden alternative Prozesse angestrebt. Bereits etablierte Herstellungsverfahren sind die Schmelzreduktionsverfahren FINEX<sup>®</sup>- und COREX<sup>®</sup>-Prozesse. Diese arbeiten ohne Koks, es reagieren z.B. bei der Schmelzreduktion Kohlebriketts direkt im Prozess mit Sauerstoff zu CO, welches teilweise noch im Prozesskreislauf wiederverwertet/-verwendet wird. Außerdem kann sowohl die Kohle durch Erdgas (siehe MIDREX<sup>®</sup>), als auch das CO<sub>2</sub> durch H<sub>2</sub>O ersetzt werden, wodurch diese Verfahren umweltfreundlichere Alternativen darstellen.

#### 2.1.3.1 COREX<sup>®</sup>

Der COREX<sup>®</sup>-Prozess wurde in den 70er Jahren entwickelt und hat sich inzwischen kommerziell für die Erzeugung von Roheisen etabliert. COREX<sup>®</sup> besteht aus zwei

Prozessstufen, der Reduktion der Eisenoxide in einem Schacht und dem Schmelzen zu Roheisen in einem Einschmelzvergaser.

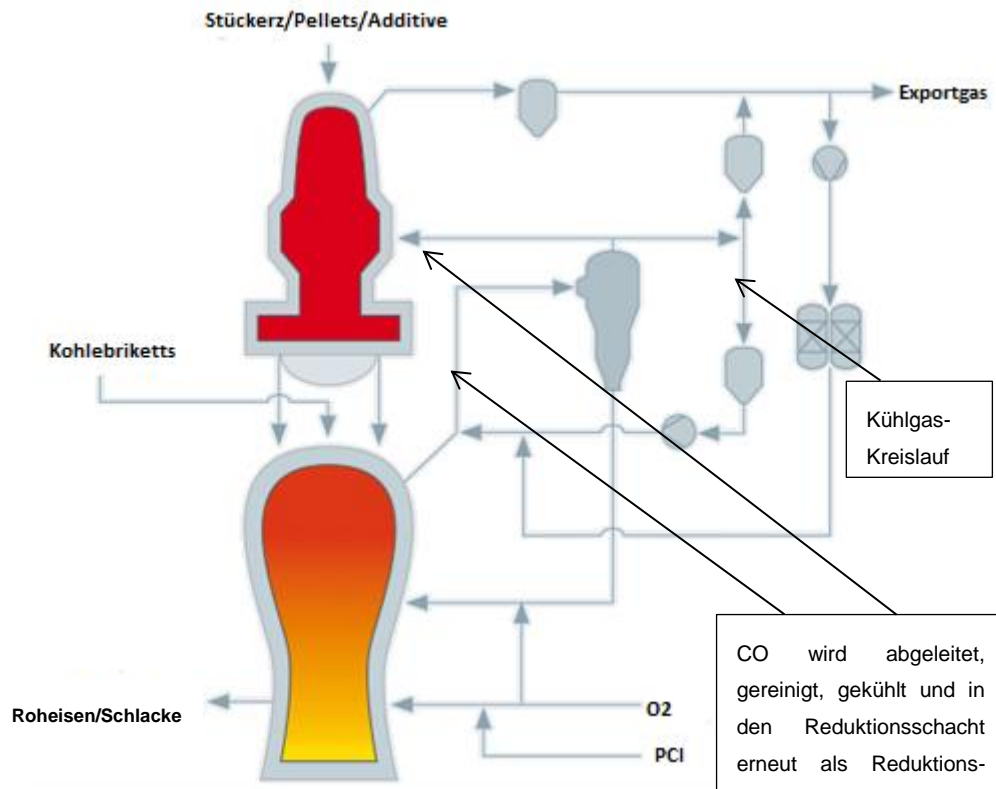


Abbildung 2: COREX-Prozess [28] [29]

In den Reduktionsschacht werden kontinuierlich Stückerze, Pellets und Additive zugeführt. Reduktionsgas aus CO und H<sub>2</sub> wird aus dem Einschmelzvergaser abgeleitet, gereinigt und gekühlt und weiters in den Reduktionsschacht eingeleitet. Dort werden im Gegenstromprinzip die Erze mit CO und H<sub>2</sub> zu Eisenschwamm (DRI-Direct Reduced Iron) reduziert. Über ein Chargiersystem wird das DRI direkt in den Einschmelzvergaser geleitet, wobei der Eisenschwamm geschmolzen und fertig zu Roheisen reduziert wird. Die Kohlebriketts werden direkt zum Einschmelzvergaser chargiert und in einem ersten Schritt durch die heißen Reduktionsgase zu Char pyrolysiert. Dieser wird im Düsenbereich durch Sauerstoff zu CO umgesetzt. Die fertige



Roheisenschmelze und flüssige Schlacke werden wie beim Hochofenprozess abgestochen. [29][30]

Die Reduktion der Eisenerze zu metallischem Eisen erfolgt analog den Gleichungen [1]-[6] mit  $H_2$  als Reduktionsgas.

### 2.1.3.1 FINEX<sup>®</sup>

Im Vergleich zum Hochofen und COREX<sup>®</sup> entfällt bei FINEX<sup>®</sup> der Agglomerationsschritt der Feinerze zu Pellets oder Sinter. Damit ist dieses Verfahren weniger aufwändiger, und damit auch umweltfreundlicher. Der FINEX<sup>®</sup>-Prozess verläuft analog zum COREX<sup>®</sup>-Prozess in zwei Prozessstufen.

Die Feinerze werden nach einem Trocknungsprozess (gemeinsam mit Additiven) direkt, stufenweise in Wirbelschichtreaktoren zu feinkörnigem Eisenschwamm reduziert. Das Reduktionsgas aus dem Einschmelzvergaser wird im Gegenstrom zu Feststoffstrom durch die Wirbelschichtreaktorkaskade geleitet.

Der feinkörnige Eisenschwamm (DRI) wird in einer Kompaktieranlage zu HCl (Hot Compact Iron) gepresst. HCl wird analog dem COREX<sup>®</sup>-Prozess in einen Schmelzvergaser chargiert, wo es zu Roheisen fertigreduziert und aufgeschmolzen wird. Als Reduktionsmittel wird hier, wie beim COREX<sup>®</sup>-Prozess, die Kohle direkt eingesetzt und reagiert mit Sauerstoff zu CO.

Der FINEX<sup>®</sup>-Prozess ist ein Roheisenerzeugungsverfahren das noch umweltfreundlicher ist als der COREX<sup>®</sup>-Prozess, da hier zusätzlich zur direkt einsetzbaren Kohle, auch die Feinerze direkt eingesetzt werden können, ohne Verarbeitung. [31][32]

Eine schematische Darstellung einer FINEX<sup>®</sup>-Reduktionsanlage befindet sich in Abbildung 7.

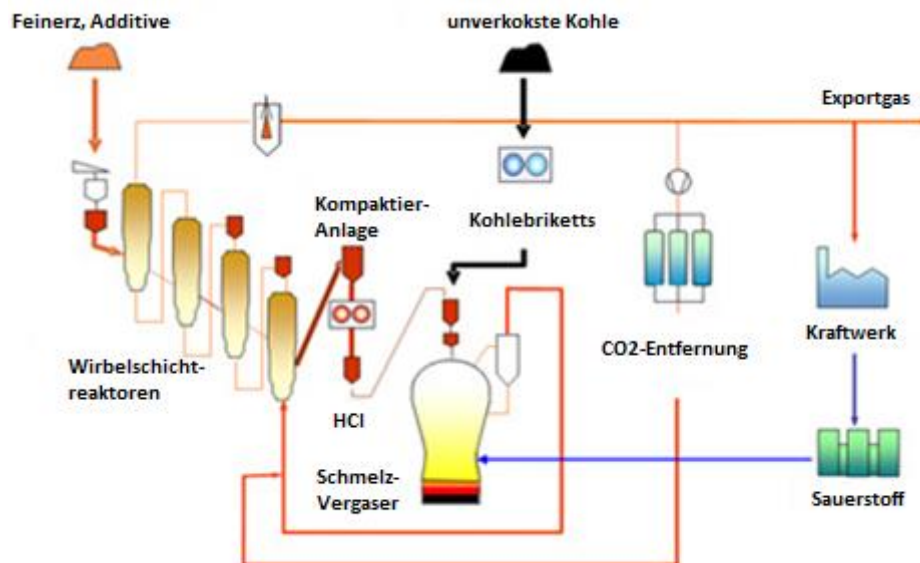


Abbildung 7: FINEX-Prozess [31]

## 2.2 Phasenumwandlungen- Eisen

Reines Eisen besitzt immer ein kubisches Kristallsystem. Insgesamt existieren sieben verschiedene Kristallsysteme, das kubische ist eines dieser sieben. Diese Kristallsysteme können wiederum in 14 Bravais-Gitter unterteilt werden. Vom kubischen Kristallsystem existieren drei unterschiedliche Bravais-Gitter: das Primitiv-Kubische-, das Kubisch-Flächenzentrierte- und das Kubisch-Raumzentrierte- Gitter. [33]

Reines Eisen wechselt bei verschiedenen Temperaturen zwischen zwei dieser drei Bravais-Gitter des kubischen Kristallsystems, siehe Abbildung 8 und Abbildung 9. Es handelt sich dabei um eine Gefüge-Umwandlung des Eisens.

Bei etwa 911 °C kommt es zur Umwandlung vom Kubisch-Raumzentrierten (krz) zum Kubisch-Flächenzentrierten (kfz) Kristallgitter. Bei ca. 1392 °C kommt es wieder zu einer Gefügeumwandlung vom kfz zum krz Gitter.

Abbildung 10 zeigt die Dilatometerkurve von reinem Eisen. Bei Aufnahme einer Dilatometerkurve wird die Längenänderung einer Probe in Abhängigkeit der Temperatur gemessen.

Die verschiedenen Bravaisgitter besitzen unterschiedliche Packungsdichten. Das krz Kristallsystem besitzt eine Packungsdichte von ~ 68 %, das kfz von ca. 74 %. [33]

Durch die Kristallgitterumwandlung des Eisens kommt es zu einer Änderung der Packungsdichte und dadurch zu der Längenänderung in der Dilatometerkurve.

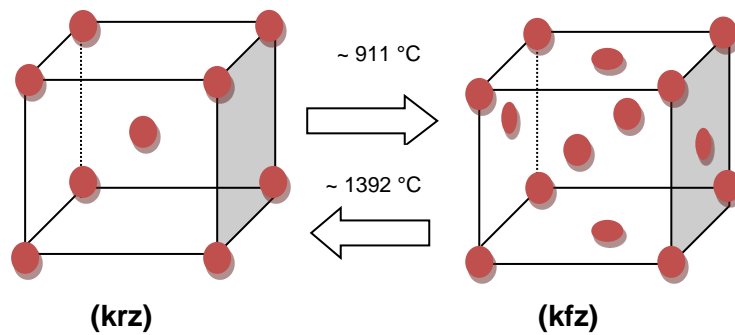


Abbildung 8: Bravaisgitter-Umwandlung von Eisen

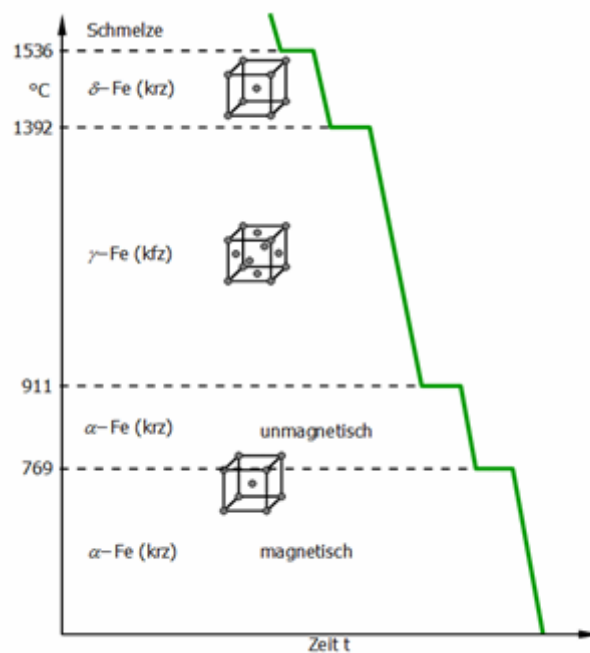


Abbildung 9: Abkühl- bzw. Aufheizkurve von reinem Eisen [34]

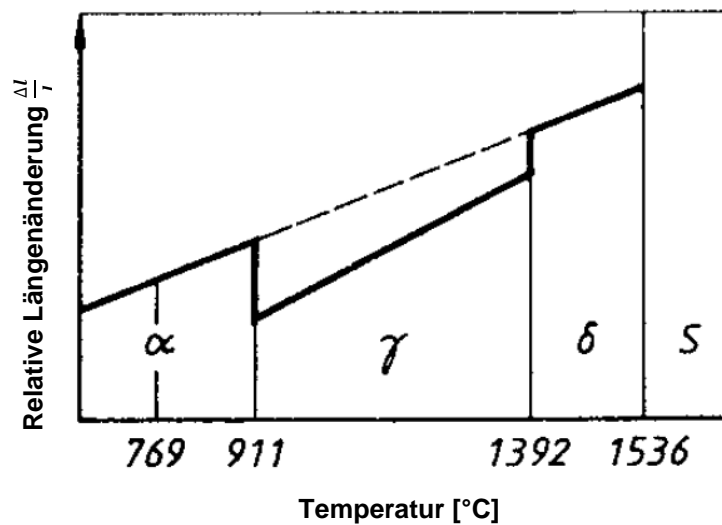


Abbildung 10: Dilatometerkurve von reinem Eisen [35]

## 2.3 Messtechniken

Zum Ermitteln des Temperaturverhaltens der Proben wurden thermoanalytische Messungen durchgeführt, genauer DSC/DTA-Messungen und optische Analysen wie Rasterelektronenmikroskopie bzw. Mikroskopie gekoppelt mit Öfen mit genau definierten Aufheizraten, wie etwa Konfokalmikroskopie und Erhitzungsmikroskopie. Es wurden bei allen Analysen Vergleichsmessungen von teilreduzierten Eisenerzen und Alkali-behandelten Proben durchgeführt. Durch diese Vergleichsmessungen ist es möglich, den Einfluss von Alkali auf den Erweichungs- bzw. Schmelzbereich, also den Einfluss auf die kohäsive Zone im Hochofenprozess zu bestimmen.

### 2.3.1 Thermoanalysen

Bei Thermoanalysen werden Eigenschaften wie beispielsweise das Schmelzverhalten, Erstarrungsverhalten und Phasenumwandlungen einer Probe in Abhängigkeit von Temperatur und/oder Zeit gemessen. [36]

### 2.3.1.1 Differential-Thermoanalyse/ Dynamische Differenzkalorimetrie

Sowohl bei der Differential-Thermoanalyse, als auch bei der Dynamischen Differenzkalorimetrie werden die zu messende Probe und eine geeignete Referenzprobe demselben geeigneten Temperaturprogramm ausgesetzt.

Die Probe und die Referenzprobe befinden sich in eigenständigen Öfen, welche unter gleichmäßiger, genau definierter Wärmezufuhr (Aufheizrate im Normalfall 10 K/min) bis zur Phasenumwandlung, von fest-fest oder fest-flüssig, aufgeheizt werden. Bei der DTA wird die Temperaturdifferenz bzw. Enthalpiedifferenz von Referenz und Probe als Funktion der Zeit aufgezeichnet.

Bei der DSC beträgt die Temperaturdifferenz der Proben  $\Delta T=0$ . Die Energiemengendifferenz  $\Delta Q$  zwischen Probe und Referenz, welche benötigt wird um  $\Delta T$  gleich 0 zu halten, ergibt dann das Signal als Funktion der Temperatur.

Durch die Messung ist es möglich den Schmelzpunkt bzw. -bereich der Proben zu bestimmen und einen Vergleich der Alkalien-gesättigten Eisenerz-Proben und der ungesättigten Proben aufzustellen. [36]

### 2.3.1.2 REAS-Apparatur

REAS steht für Reduktion, Erweichung und AbSchmelzen.

Mit Hilfe einer sogenannten REAS Apparatur ist es möglich die Eigenschaften und Qualitäten von Erzen über 1100 °C zu bestimmen. Mit Standard Tests (ISO) waren diese Bestimmungen bis 1100 °C begrenzt, wobei die Eigenschaften der Materialien in der kohäsiven Zone, dem Erweichen bzw. Schmelzen der Stoffe, nicht erfasst werden konnten.

Durch die REAS-Apparaturen ist ein Einblick in die, während des Erweichungs- und Schmelzvorgangs, ablaufenden Reaktionen der Stoffe möglich. Es wird bei einem

REAS-Test ein Hochofenprozess simuliert, wobei die Apparatur aus einem Ofen mit Reaktor und einem digitalen Kontrollsystem besteht.

Das Material verweilt in etwa acht Stunden vom Beladen bis zum vollständigen Aufschmelzen in der REAS-Apparatur. Durch einen genau festgelegten Temperatur-Zeit-Plan ist der Vorgang dem Hochofen so prozessnah wie möglich. Als Reduktionsgas dient eine Mischung aus CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>.

Durch den Einblick der ablaufenden Reaktionen bei den jeweiligen Temperaturbereichen, welche durch das Kontrollsystem aufgenommen werden, ist eine Optimierung des Hochofenprozesses möglich. [56]

### **2.3.2 Weitere Analysen**

Mit Hilfe optischer Analysen kann man Objekte vergrößert beobachten. Gekoppelt mit bestimmten Kameras ist eine bildliche Darstellung der Proben möglich. Wenn die Proben zusätzlich in einem Ofen aufgeheizt werden können Erweichungs- und Schmelzverhalten der Proben beobachtet werden.

#### **2.3.2.1 Erhitzungsmikroskopie**

Eine durch einen Pressvorgang in Form gebrachte (kegel- oder zylinderförmige) Probe wird in einem Rohofen bis zu einer definierten Temperatur aufgeheizt, während über eine Kamera Fotos der Probe aufgenommen werden.

Im Allgemeinen besteht ein Erhitzungsmikroskop aus einem Stativ, worauf eine Lichtquelle, ein Ofen und eine (CCD-) Kamera linear hintereinander angeordnet sind, siehe Abbildung 5.

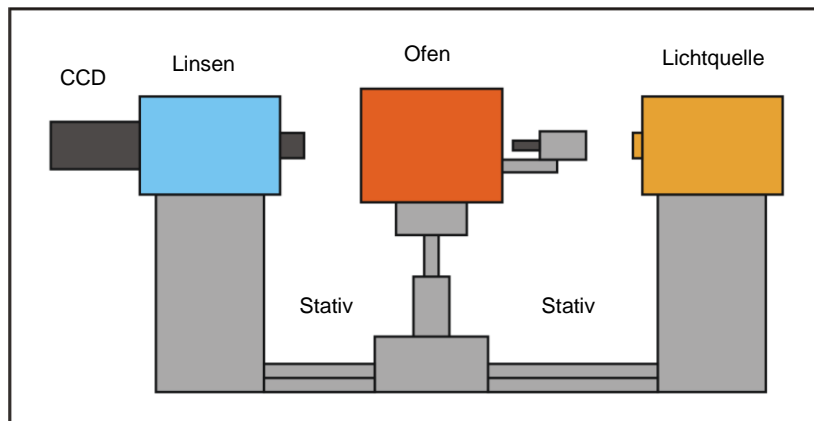


Abbildung 11: Erhitzungsmikroskop [37]

Einmal pro Sekunde wird ein Schattenbild der Probe, welche im Ofen mit einer Aufheizrate von 10 K/min bis zum Fließpunkt erhitzt wird, aufgenommen.

Durch die langsame Aufheizrate und die häufige Aufnahme von Schattenfotos der Probe ist eine genaue Verfolgung der Verformung der Probe gegeben, wodurch der Erweichungs- und Schmelzpunkt bestimmt werden kann. Die Verformungspunkte einer Probe sind in Abbildung 12 gezeigt.

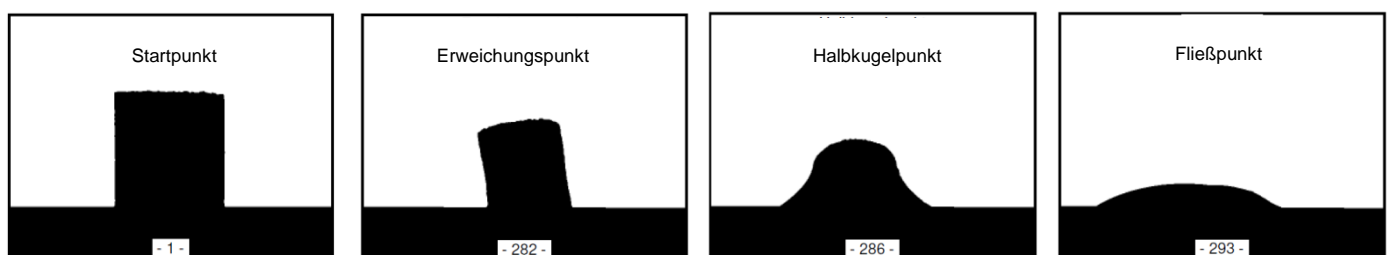


Abbildung 12: markante Verformungspunkte einer Probe im Erhitzungsmikroskop

Die Bilder aus Abbildung 12 wurden von einer durchgeführten Messreihe entnommen. Die Messungen beginnen am Start- oder am sogenannten Sinterpunkt der in Form gepressten Probe.

*Startpunkt* zeigt die Probe am Beginn der Messungen. Am *Erweichungspunkt* beginnt die Probe zu schmelzen. Beim *Halbkugelpunkt* oder *Schmelzpunkt* ist die Probe zu einer Halbkugel geschmolzen. Beim *Fließpunkt* ist die Probe bereits so weit geschmolzen, dass sie in flüssiger Form vorliegt. [37] [38]

### 2.3.2.2 Laser-Scanning-Konfokalmikroskopie

Bei der konfokalen Laser Scanning Mikroskopie wird die zu untersuchende Probenoberfläche von einem Laser abgerastert. Der Laserstrahl wird durch einen dichroitischen Spiegel<sup>2</sup> abgelenkt und beleuchtet so die Probenoberfläche. Durch die pixelartige Abrasterung der Probe mit dem Laser wird diese punktuell angeregt, wodurch Fluoreszenzstrahlung erzeugt wird (Abbildung 13: rote Linie ist die emittierte Fluoreszenzstrahlung).

Durch eine Blende wird die Fluoreszenzstrahlung mit einem Photomultiplier verstärkt und detektiert. [39] [40]

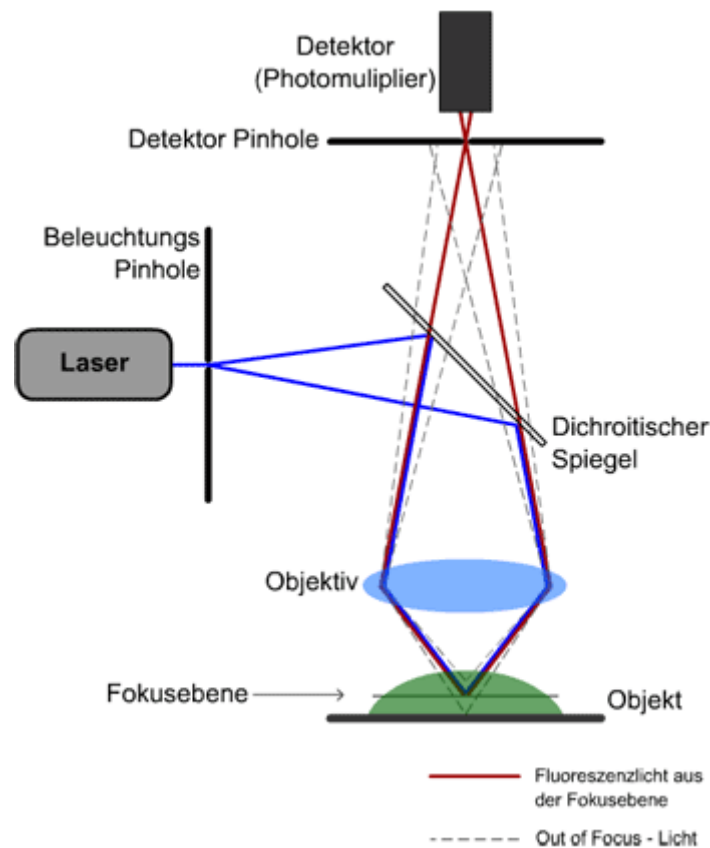


Abbildung 13: schematische Darstellung des Prinzips der-Konfokalmikroskopie [41]

<sup>2</sup> dichroitischer Spiegel: dabei handelt es sich um einen semipermeablen Spiegel, welcher Strahlung mit gewisser Wellenlänge reflektiert und für andere durchlässig ist.



### 2.3.2.3 REM-EDX

Bei einem REM-EDX handelt es sich um ein Rasterelektronenmikroskop, welches an eine Energiedispersive-Röntgenspektroskopie gekoppelt ist.

Durch das REM wird die Oberfläche der zu untersuchenden Probe mit einem (Primär-)Elektronenstrahl abgerastert. Durch die, zwischen den Primärelektronen und der Probenoberfläche, stattfindende Wechselwirkung werden Elektronen, sogenannte Sekundärelektronen und Rückstreuelektronen beziehungsweise Röntgenstrahlung, aus der Probenoberfläche erzeugt.

Die Abrasterung der Probenoberfläche findet zeilenweise und unter Hochvakuum-Bedingungen statt.

Die Sekundärelektronen werden detektiert, wodurch auf die Oberflächentopographie der zu untersuchenden Probe rückgeschlossen werden kann.

Die Rückstreuelektronen erleichtern die Erkennung des entstandenen Bildes der Probe durch die Einstellung des Kontrastes. Bei dunkleren Flächen in einem Bild handelt es sich um leichtere Elemente, die helleren Flächen stellen Elemente höherer Ordnungszahlen dar.

Die rückgestreute Röntgenstrahlung wird vom EDX-Detektor aufgefangen. Jedes Element besitzt eine charakteristische Wellenlänge der rückgestreuten Wellenlänge, wodurch auf diese genau rückgeschlossen werden kann. Durch die Intensität der Strahlung ist neben der qualitativen, auch eine quantitative Analyse der Elemente in der Probe möglich. [42][43]

Abbildung 14 zeigt ein solches REM, gekoppelt mit EDX.

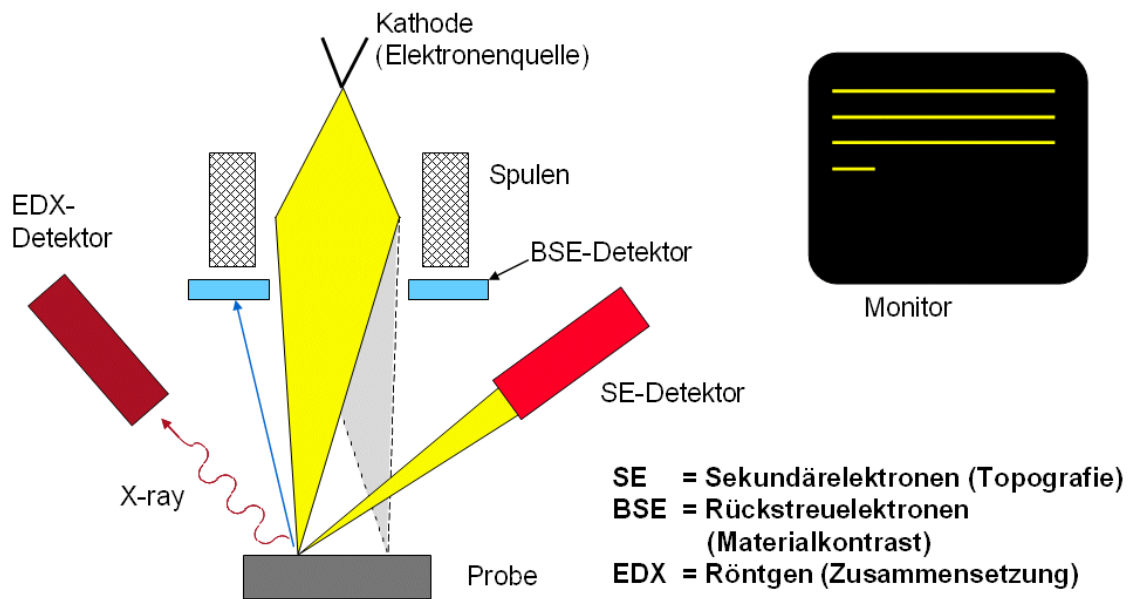


Abbildung 14: schematische Darstellung des Prinzips der Rasterelektronenmikroskopie gekoppelt mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie [44]

### 2.3.2.4 RFA

Bei der RFA handelt es sich um Röntgenfluoreszenzanalyse. Ähnlich dem EDX-Detektor dient die Analyse zur Bestimmung der Elemente in einer Probe.

Die Probe wird mit Hilfe von Röntgenstrahlung angeregt, diese emittiert eine charakteristische Fluoreszenzstrahlung, welche detektiert werden kann.

Die Emission der Fluoreszenzstrahlung der Probe beruht darauf, dass durch die Röntgenstrahlung Elektronen der kernnahen Schalen herausgeschlagen werden, wodurch es den Elektronen der äußeren Schalen möglich ist in die Elektronenlöcher der inneren Schalen *nachzurücken*. Durch diesen Prozess wird Energie freigesetzt, welche in Form einer Element-charakteristischen-Fluoreszenzstrahlung von der Probe emittiert wird. [45]

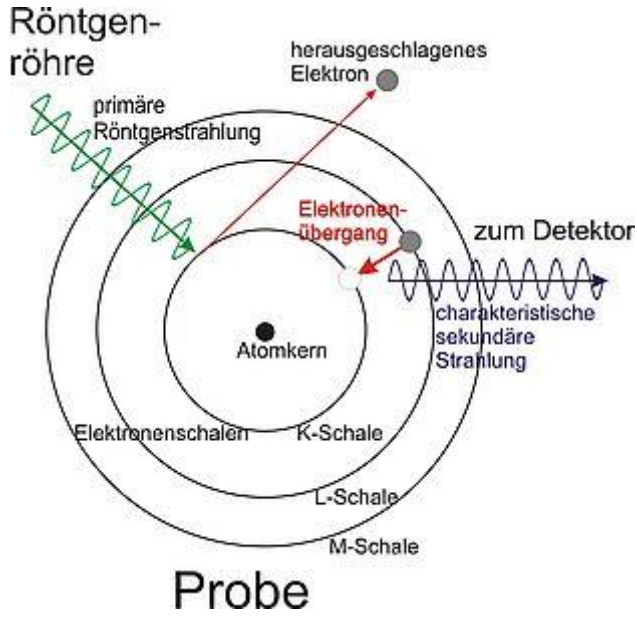


Abbildung 15: schematische Darstellung RFA [46]

### 3. Praktischer Teil

#### 3.1 Probenvorbereitung

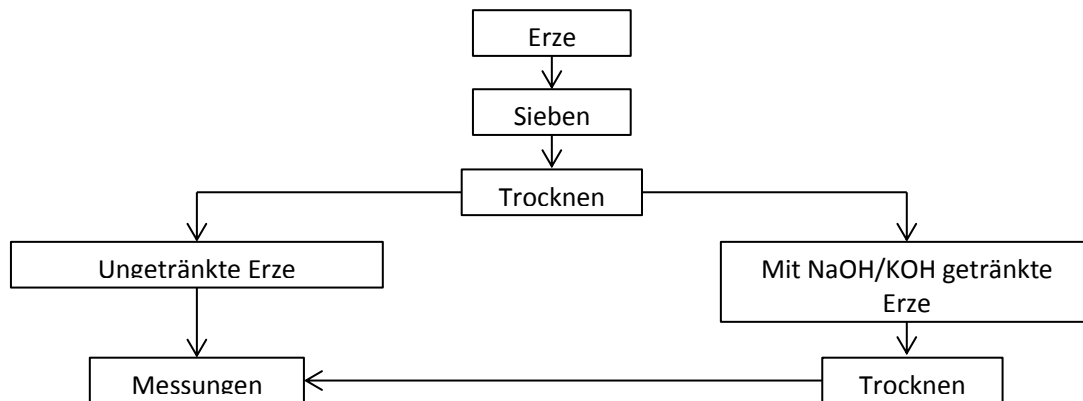


Abbildung 16: Flowsheet, Probenvorbereitung

Das Schmelz- und Erweichungsverhalten von hochreduzierten Eisenerzen, mit einem Reduktionsgrad von etwa 80 % wurde mit Hilfe verschiedenster Verfahren herangezogen. Bei den Proben wurden zwei handelsübliche Eisenträger untersucht: limonitisches Stückerze aus Venezuela und Pellets aus Brasilien, welche entweder nach ISO 4695 standardisierten oder unter dem Hochofenprozess nahen Bedingungen vorreduziert wurden. Die jeweiligen Prozessparameter sind in Tabelle 2 beschrieben.

Zuvor wurde ein Teil jeder Probe in 5 molarer NaOH und 5 molarer KOH zwei Wochen getränkt, um den Einfluss der Alkalien im Reduktionskreislauf zu messen. Die Behandlung in wässrigem Medium wurde in Anlehnung an die grundlegenden Feststoff-Fluid-Vorgänge im Hochofen gewählt, die Alkalien gelangen als gasförmiges oder flüssiges Fluid auf bzw. ins Feststoffteilchen. In Kapitel 2.1.2.1 *Einflussfaktoren auf das Erweichungs- und Schmelzverhalten der Eisenerze beim Reduktionsprozess- Na-, K-Kreislauf* wurde bereits näher auf die theoretischen Annahmen des Einflusses der Alkalien auf den Reduktionsprozess eingegangen.

Die Eisenerze wurden zunächst gesiebt (Fraktion 10-12.5 mm) und getrocknet (24 h bei 105 °C). Die Alkali-Lösungen wurden aus pulverförmigen NaOH

beziehungsweise KOH und destilliertem Wasser hergestellt. Als standardisierte Konzentration wurde nach einigen Vorversuchen  $5 \left[ \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$  festgelegt. Die getrockneten Erzproben wurden 14 Tage in den Alkali-Lösungen getränkt und anschließend getrocknet. [47][48]

Die Methode wurde im Abgleich mit der Literatur (Gougeon et al. 1986) (Pan et al. 2012) durchgeführt und durch eigene Überlegungen ergänzt.

Mit Hilfe von thermoanalytischen und optischen Messungen wurde der Einfluss von Kalium und Natrium auf das Schmelzverhalten von Eisenerzen untersucht. Es wurden DTA-, Erhitzungsmikroskopie- und Konfokalmikroskopie-Messungen zum Erlangen eines besseren Verständnisses der Einflussfaktoren auf die kohäsive Zone durchgeführt.

Zur Bestimmung des Elementgehalts wurden vor und nach dem Aufschmelzprozess REM-EDX-Messungen gemacht, siehe Kapitel 3.7.2 *Ergebnisse REM-EDX*.

### 3.2 Reduktion der Proben

Die zu untersuchenden Proben wurden sowohl unter Hochofen-ähnlichen, als auch ISO-4695-Bedingungen bis zu einem Reduktionsgrad von etwa 80 % reduziert.

Der Ofen, in dem die Reduktionen durchgeführt wurden, ist in Abbildung 17 schematisch dargestellt, die Prozessparameter befinden sich in Tabelle 2.

Der Prozessofen besteht aus einem elektrisch betriebenen Vertikalofen, welcher aus drei Heizzonen besteht. Die Reduktionsretorte ist an einer Waage angebracht.

Bei der Reduktion nach ISO-4695-Bedingungen besteht das Mischgas aus CO und N<sub>2</sub>. Unter HO-ähnlichen Bedingungen besteht das Reduktionsmischgas aus CO/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>.

Das Mischgas wird vermischt und über den Bodenteil in die Retorte eingeleitet, um das Probenmaterial, die Eisenerze zu reduzieren.

Mit Hilfe der Waage wird der Gewichtsverlust, welcher durch die Reduktion von Eisenoxiden zu metallischem Eisen zustande kommt (Abnahme des Sauerstoff-Gehalts) aufgezeichnet. Der Reduktionsgrad kann dann bestimmt werden. [49]

Tabelle 2: Prozessparameter Reduktionsretorte-ISO und HO <sup>[53]</sup>

Test	Phase	Temperatur [°C]	Gaszusammensetzung [vol.-%]	Zeit [min]
SO 4695	0	RT bis 950 °C	100 % N <sub>2</sub>	ca. 60
	I	950 °C	40 % CO, 60 % N <sub>2</sub> ,	RD <sub>80</sub>
HO-Test	0	RT bis 300 °C	100 % N <sub>2</sub>	ca. 20
	I	300 - 500 °C	24% CO, 23 % CO <sub>2</sub> , 3 % H <sub>2</sub> , 50 % N <sub>2</sub>	30
	II	500-950 °C	stetig von Phase I zu Phase III	60
	III	950 °C	42 % CO, 5 % CO <sub>2</sub> , 3 % H <sub>2</sub> , 50 % N <sub>2</sub>	RD <sub>80</sub>

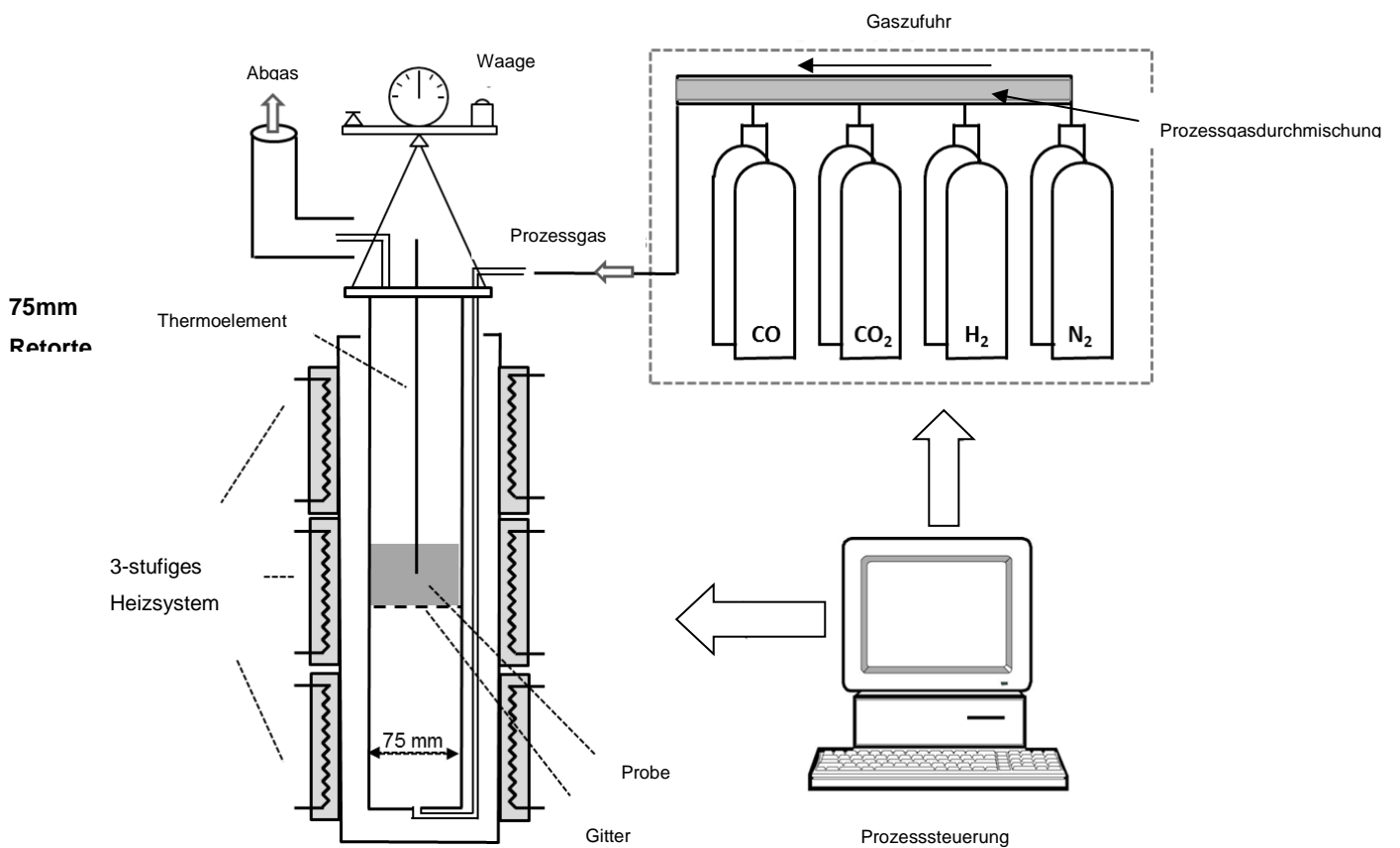


Abbildung 17: schematischer Aufbau der Reduktionsretorte [49]

Vor der Berechnung des Reduktionsgrades muss, abhängig vom Ausgangsmaterial, jede Fe-O-Bindung bestimmt werden. Der Reduktionsgrad RD [%] kann dann nach

folgenden Gleichungen [17-18] mit Hilfe des Mol-Gehalts an totalem Sauerstoff  $O_{\text{tot}}$  und totalem Eisen  $Fe_{\text{tot}}$  bestimmt werden:

$$RD [\%] = \left[1 - \frac{x}{1,5}\right] \cdot 100 \quad [17]$$

$$x = \frac{O_{\text{an Fe gebunden}}}{Fe_{\text{tot}}} \quad [18]$$

Die reduzierten Proben wurden anschließend unter Luftausschluss gelagert, bis die eigentlichen Messungen stattfanden, um eine Reoxidation des hochreaktiven FeO bzw.  $Fe_{\text{met}}$  zu verhindern.

Der Elementgehalt der Proben vor dem Schmelzprozess wurde mittels RFA, Röntgenfluoreszenzanalyse gemessen. Die Ergebnisse sind in Kapitel 3.3.2 *Ergebnisse RFA*.

Der Elementgehalt nach DTA/DSC-Messungen, wobei die Proben bis zum Schmelzen erhitzt wurden, wurde mit Hilfe von REM-EDX gemessen. Diese Ergebnisse sind in Kapitel 3.7.2 *Ergebnisse REM-EDX*.

### **3.3RFA**

Die Proben wurden vor den DTA/DSC-Messungen auf Element-/Molekülgehalte mit Hilfe einer Röntgenfluoreszenzanalyse untersucht.

Die Proben nach dem Schmelzvorgang durch DTA/DSC-Analysen wurden mit Hilfe von REM-EDX Messungen untersucht, siehe Kapitel 3.7 *REM-EDX*.

### 3.3.1 Probenvorbereitung RFA

Die zu vermessenden Proben wurden in einer Scheibenschwingmühle gemahlen. Die Proben erreichten dabei Korngrößen  $< 100 \mu\text{m}$ , welche dann mit der RFA gemessen werden konnten.

### 3.3.2 Ergebnisse RFA

Die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse von Pellets und Stückerze im Rohzustand befinden sich in Tabelle 3.

Tabelle 3: Ergebnisse chemische Analyse der Eisenträger im Rohzustand

	$\text{Al}_2\text{O}_3$ [wt-%]	CaO [wt-%]	$\text{SiO}_2$ [wt-%]	$\text{K}_2\text{O}$ [wt-%]	$\text{Na}_2\text{O}$ [wt-%]
Stückerze	1,1	0,01	1,68	0,004	0,01
Pellets	1,28	2,26	2,1	0,02	0,02

Pellets besitzen einen höheren Anteil an Glas-/Gangartphase ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CaO und  $\text{SiO}_2$ ) als die Stückerze.

### 3.4 Erhitzungsmikroskopie

Aus den Proben wurden Presslinge hergestellt. Diese wurden anschließend bei Temperaturen bis zu  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Aufheizrate von  $10 \text{ K/min}$  erhitzt. Währenddessen wurde mindestens einmal pro Sekunde ein Foto der Probe aufgenommen und somit der Verlauf bis hin zum Schmelzen verfolgt.



### 3.4.1 Probenvorbereitung Erhitzungsmikroskopie

Die zu vermessenden Proben, siehe Tabelle 4, wurden in einer Scheibenschwingmühle gemahlen. Die Proben erreichten dabei Korngrößen  $< 100 \mu\text{m}$ . Anschließend wurden die Probenpulver zu kleinen Kegeln mit einem Durchmesser von 3 mm und einer Höhe von ebenfalls 3 mm, mit Hilfe von Isopropanol als Binder, gepresst. Die Probenkörper konnten anschließend mit dem Erhitzungsmikroskop untersucht werden. Es wurde mindestens einmal pro Sekunde ein Schattenbild der Probe aufgenommen, während diese bis zum Fließpunkt erhitzt wurde. So ist eine Beobachtung der Veränderung der Probe während des Schmelzprozesses möglich.

Gemessen wurde unter inerter Atmosphärenbedingung im Argon-Strom.

Die Probenmatrix befindet sich in Tabelle 4.

**Tabelle 4: Probenmatrix-Erhitzungsmikroskopie**

		ISO	HO
unbehandelt	Limontisches Stückerz	X	X
	Pellets	X	X
Na-behandelt	Limontisches Stückerz	X	-
	Pellets	X	-
K-behandelt	Limontisches Stückerz	X	X
	Pellets	X	X

Die Parameter der Erhitzungsmikroskopie-Messungen befinden sich in Tabelle 5.

Tabelle 5: Erhitzungsmikroskopie-Messparameter

Temperaturbereich [°C]	Aufheizrate [ $\frac{K}{min}$ ]	Gas	Gasfluss [ $\frac{ml}{min}$ ]
RT-1600	10	Ar	200

### 3.4.2 Ergebnisse Erhitzungsmikroskopie

Die Erhitzungsmikroskopie-Messungen ergaben für unseren Zweck keine expliziten Ergebnisse, um den Erweichungs- beziehungsweise Schmelzverlauf der Proben zu verfolgen. Einzig die Fließpunkte konnten bestimmt werden, welche sehr gut mit dem Schmelzpunkt von metallischem Eisen übereinstimmen.

Verglichen mit den DTA-Mess-Ergebnissen, siehe Kapitel 3.5.2 *Ergebnisse DTA/DSC*, konnte erkannt werden, dass bereits weit vor dem Fließpunkt Erweichungs- beziehungsweise Schmelzpeaks auftreten, welche auf den Schattenbildern der Erhitzungsmikroskopie-Ergebnisse nicht beobachtet werden konnten.

Es wird vermutet, dass das Eisengerüst die gesamte Probe zusammenhält. Erst beim Schmelz- bzw. Fließpunkt von metallischem Eisen, welches den größten Teil der Proben ausmacht, bricht der gesamte Probenkegel zusammen. Es sind keine Erweichungs- oder Schmelzzonen der gepressten Probenkegel vor dem eigentlichen Fließpunkt zu erkennen.

In der folgenden Abbildung 18 befinden sich die markantesten Schattenbilder einer gemessenen Proben: Startpunkt, Erweichungspunkt, Halbkugelpunkt und Fließpunkt. Es wird hier exemplarisch nur die Bilderreihe einer Probe dargestellt, da sich alle Proben sehr ähnlich verhalten haben. Die Bilder der restlichen Proben sind im Anhang.

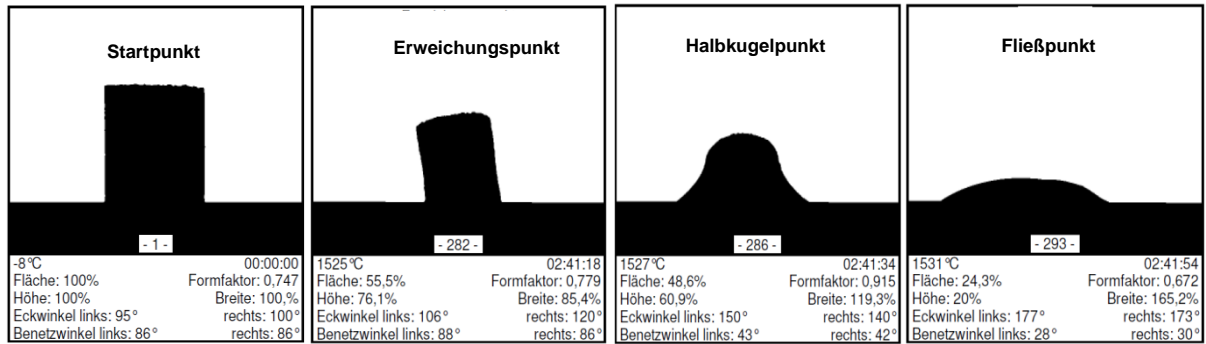


Abbildung 18: Ergebnisse Erhitzungsmikroskopie Na-gesättigtes Stückerz, ISO

Ab ca. 1000 °C begannen die gesättigten Proben langsam zu schrumpfen, ab 1200-1250 °C bis hin zu etwa 1350-1400 °C ausgeprägter. Die Proben wurden sichtbar kleiner, bis hin zum Halbkugelpunkt bei etwa 1527-1530 °C. Das trifft auf alle Alkali-gesättigten Proben zu, sowohl die durch ISO-, als auch HO-ähnlichen-Bedingungen reduziert wurden, als auch auf Stückerze und Pellets. Die Schwankungen liegen im Bereich von 20 °C. Der Fließpunktunterschied liegt bei maximal  $\pm 15$  °C. Alle Schmelz- bzw. Fließpunkte liegen um die 1540 °C, was in etwa dem Schmelzpunkt von metallischem Eisen von 1538 °C entspricht. [50]

Die ungesättigten Proben begannen deutlich nach den Alkali-gesättigten Proben zu schrumpfen, ab ca. 1350 °C. Halbkugelpunkt und Fließpunkt liegen ähnlich wie bei den gesättigten Proben, bei etwa 1530 °C, was ebenfalls in etwa dem Schmelzpunkt von Eisen entspricht.

Literatur zufolge liegt dieses Schrumpf-Verhalten ab etwa 1000 °C am Schließen beziehungsweise Zusammenwachsen der Poren; abhängig von der Porenzahl schrumpfen die Proben mehr oder minder. Durch einen Druckabfall bei höheren Temperaturen nimmt das Schrumpf-Verhalten anschließend wieder ab. [51]

Die gesättigten Proben wurden zwei Wochen lang in 5 molaren Laugen eingelegt (NaOH bzw. KOH), siehe Kapitel 3.1 Proben. Das frühere Zusammenziehen der Alkali-gesättigten Proben liegt möglicherweise daran, dass es durch die 2-wöchige Sättigung mehrere und größere Poren gibt, als bei den ungesättigten Proben. Durch das Diffundieren der Laugen durch die Proben und das Einlagern in die Poren könnte es zu Ätzungen und damit Vergrößerungen der Poren gekommen sein.

Die Messungen mit dem Laser-Scanning-Konfokalmikroskopie, siehe Kapitel 3.6.2 Ergebnisse Konfokalmikroskopie zeigten ein ähnliches Schrumpf-Verhalten. Die

Aufnahmen während der Erhitzung der Proben zeigten ebenfalls, dass die Poren der Proben während des Aufheizens zusammenwuchsen.

Ähnlich wie beim Erhitzungsmikroskop begann dies bereits bei etwa 1000 °C. Es muss sich also bei diesem Zusammenwachsen der Poren um eine Festphasendiffusion handeln, da bei den DTA-Mess-Ergebnissen kein Erweichen oder Schmelzen der Proben beobachtet werden konnte, siehe Kapitel 3.5.2 *Ergebnisse* der DTA-Messungen. Lediglich vereinzelt wurden kleine Erweichungspeaks ab 1170°C gemessen, welche aber unmöglich ein solches Schrumpf-Verhalten zur Folge haben könnten.

In Tabelle 6 sind die Ergebnisse der Erweichungs- und Fließpunkte, der unbehandelten und der mit Alkalien behandelten Proben der Erhitzungsmikroskopie-Messungen zusammengefasst.

Tabelle 6: Ergebnisse Erhitzungsmikroskopie, Ar-Atmosphäre

	ISO- Bedingungen						HO- Bedingungen			
	Na-behandelt		K- behandelt		ungesättigt		K- behandelt		ungesättigt	
	LL	PB	LL	PB	LL	PB	LL	PB	LL	PB
<b>Anteil an Na bzw. K [wt-%]</b>	1,26	1,03	1,01	1,23	0,001/ 0,004	0,02/ 0,02	1,01	1,23	0,001/ 0,004	0,02/ 0,02
<b>Erweichungspunkt [°C]</b>	1525	1524	1530	1527	1528	1526	1528	1527	1526	1525
<b>Fließpunkt [°C]</b>	1531	1530	1541	1539	1530	1531	1546	1537	1530	1532
<b><math>\Delta T</math> [°C]</b>	6	6	11	12	2	5	18	10	4	7

Abbildung 19 und Abbildung 20 zeigen den Vergleich der Fließpunkte der Erhitzungsmikroskopie-Ergebnisse. Alle Fließpunkte liegen in ähnlichen

Temperaturbereichen zwischen 1530 und 1546 °C; betrachtet man die Schmelztemperatur von metallischem Eisen so handelt es sich um eine maximale Abweichung von 8 °C.

Es ist ein leichtes Schema zu beobachten, wonach die Fließpunkte der K-gesättigten Proben etwas höher sind als die Fließpunkte der restlichen Proben.

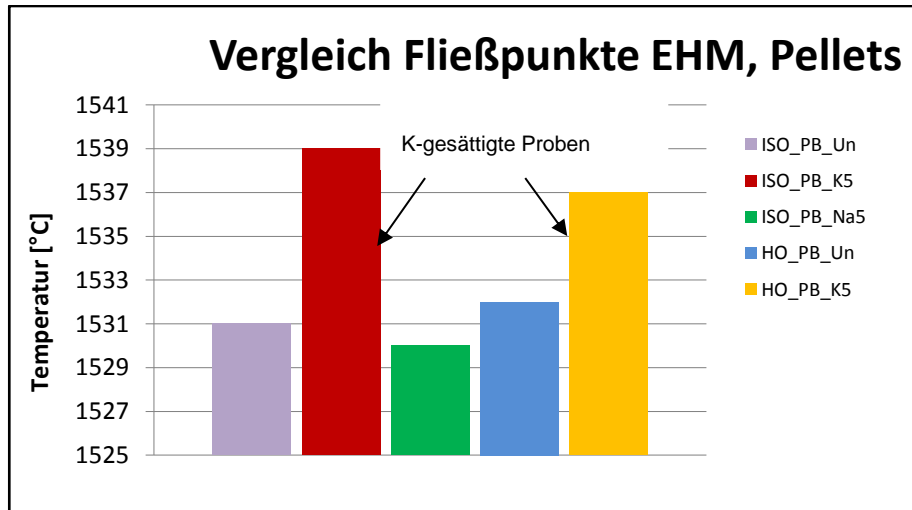


Abbildung 19: Vergleich der Fließpunkte der EHM-Ergebnisse, Pellets

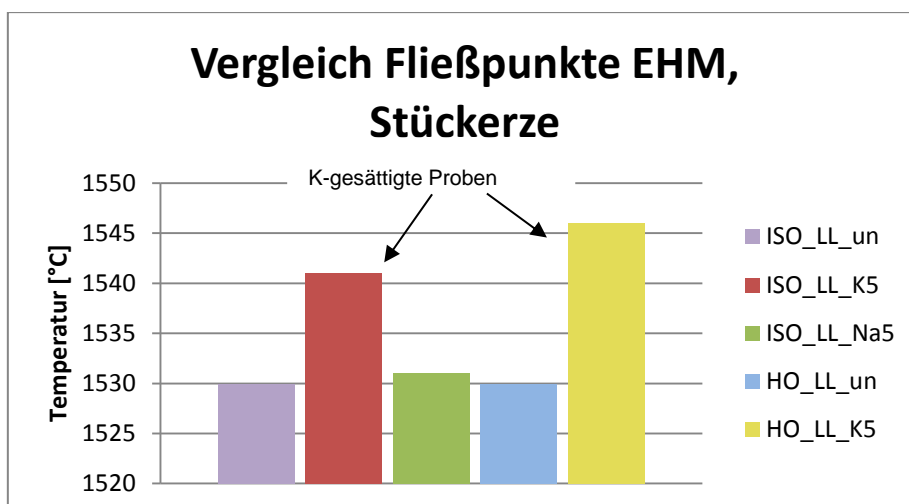


Abbildung 20: Vergleich der Fließpunkte der EHM-Ergebnisse, Stückerze

### 3.5 DTA/DSC- Messungen

Es wurden DTA- Messungen von ungesättigten und mit KOH- beziehungsweise NaOH- gesättigten Proben durchgeführt (siehe Tabelle 8). Die Parameter der Messungen befinden sich in Tabelle 7. Es wurde bis zu Temperaturmaxima von 1600 °C unter Argon-Atmosphäre erhitzt.

Tabelle 7: DTA-Messparameter

Temperaturbereich [°C]	Aufheizrate [ $\frac{K}{min}$ ]	Gas	Gasfluss [ $\frac{ml}{min}$ ]
RT-1600	10	Ar	70

Eine zweite Messreihe wurde mit einem zusätzlichen Gerät durchgeführt.

Die Parameter waren dieselben, nur der Temperaturbereich änderte sich mit einer Maximaltemperatur von 1500 °C. Das bedeutet eine Aufheizung der Proben unter ihren Schmelzpunkten (für den Vergleich der erweichenden Phasenbestandteile jedoch nicht relevant).

### 3.5.1 Probenvorbereitung DTA/DSC

Die zu vermessenden Proben wurden in einer Scheibenschwingmühle bis zu Korngrößen von etwa 100 µm gemahlen. Das Pulver konnte direkt in der DTA/DSC-Kammer gemessen werden.

Es wurde vor den Messungen eine Temperaturkalibrierung (Aufheizen) mit Kobalt durchgeführt.

Die Abweichung betrug in etwa 1 °C, siehe Abbildung 21. Der Schmelzpunkt von Kobalt liegt bei 1495 °C, die beiden Kalibrierungsergebnisse ergaben 1493,9 °C und 1494,1 °C. Die Kalibrierung wurde zweimal durchgeführt, mit 50 mg bzw. 96 mg.

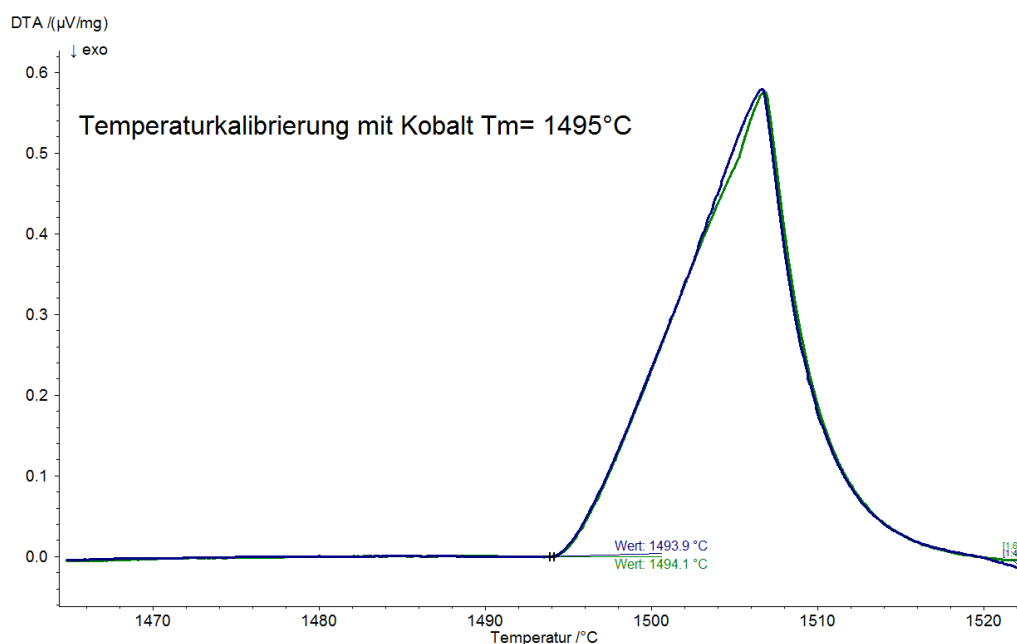


Abbildung 21: Temperaturkalibrierung mit Kobalt

Durch die Kalibrierung kann davon ausgegangen werden, dass die Ergebnisse der DTA/DSC-Messungen auf 1 °C genau sind.

### 3.5.2 Ergebnisse DTA/DSC

In der ersten Messreihe wurden nur ungesättigte Stückerze an der DTA/DSC gemessen.

Das folgende Bild, Abbildung 22, zeigt die Tiegel mit den Materialien der Vorversuche. Es ist hier zu erkennen, dass die Proben zum Teil heftig mit den Tiegelmaterialien reagiert haben, was zu möglichen Zerstörungen der Temperaturfühler an der DTA/DSC geführt hätte. Die Proben wurden in Abbildung 22 mit roten Pfeilen markiert.

Beim Tiegelmaterial für die DTA/DSC-Messungen handelte es sich um Korund,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die Vorversuche wurden unter Sauerstoffatmosphäre durchgeführt.

Zwei weitere Proben (ISO Pellets ungesättigt und ISO Pellets Natrium gesättigt) wurden mit einem anderen Gerät nachträglich gemessen.

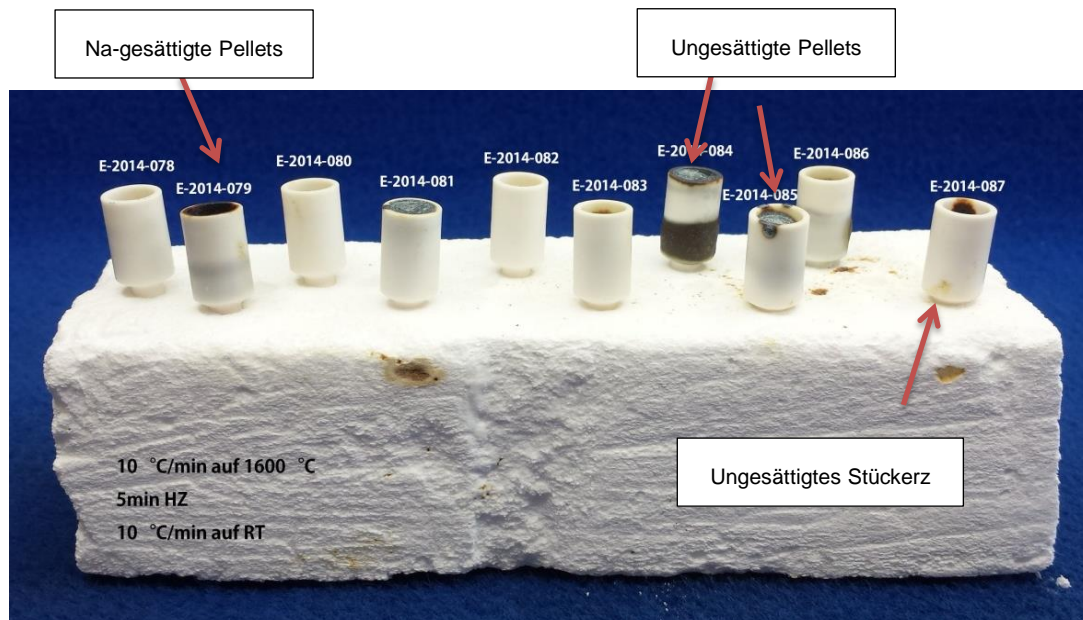


Abbildung 22: Vorversuche für DTA-Messungen

Folgend die Probenmatrix der DTA/DSC-Messungen in Tabelle 8.



Tabelle 8: Probenmatrix-DTA/DSC-Messungen

		ISO	HO
Unbehandelt	Limonitisches Stückerz	x	k.M.
	Pellets	M.u.mp	k.M.
Na-behandelt	Limonitisches Stückerz	x	k.M.
	Pellets	M.u.mp	k.M.
K-behandelt	Limonitisches Stückerz	x	x
	Pellets	x	x

k.M.....keine Messung, da die Probe bei Vorversuchen mit dem Tiegelmaterial reagierte.

M.u.mp.....Messungen unter dem Schmelzpunkt. Es wurden nachträglich Messungen an einem anderen Gerät durchgeführt, welches allerdings nur Maximaltemperaturen von 1480-1500°C erreichte, welche unterhalb des eigentlichen Schmelzpunktes der Proben liegt.

Die erste DTA/DSC-Messreihe wurde auf zwei unterschiedliche Weisen gemessen, wodurch Ergebnisse in  $\frac{mW}{mg}$ , als auch in  $\frac{\mu V}{mW}$  erhalten wurden. Diese wurden zur Darstellung in den Diagrammen in [mW] bzw. [ $\mu V$ ] gegen die Temperatur in [°C] aufgetragen. Durch die Kombination beider Methoden (DSC-Differential Scanning Kalorimetrie und DTA-Differential Thermoanalyse) ist eine exaktere Aussage über das Erweichen innerhalb kleinster Bereiche möglich.

Es konnten sowohl zwischen Stückerzen und Pellets, als auch zwischen ungesättigten und Na- bzw. K-gesättigten Proben Unterschiede erkannt werden.

In den folgenden Diagrammen, siehe Abbildung 23 und Abbildung 24 werden jeweils eine unbehandelte, eine K-getränkte und eine Na-getränkte limonitische Stückerz-Probe verglichen. In Abbildung 23 befinden sich die DTA-Ergebnisse, wobei die Leistungen [mW] gegen die Temperaturen [°C] gezeichnet wurden. In Abbildung 24 wurden die Spannungen [µV] gegen die Temperaturen [°C] aufgetragen. Beide Diagramme starten bei Temperaturen von 800 °C. Bei Temperaturen unter 800 °C erscheinen keine Schmelzpeaks.

Die originalen Diagramme der einzelnen Proben befinden sich im Anhang.

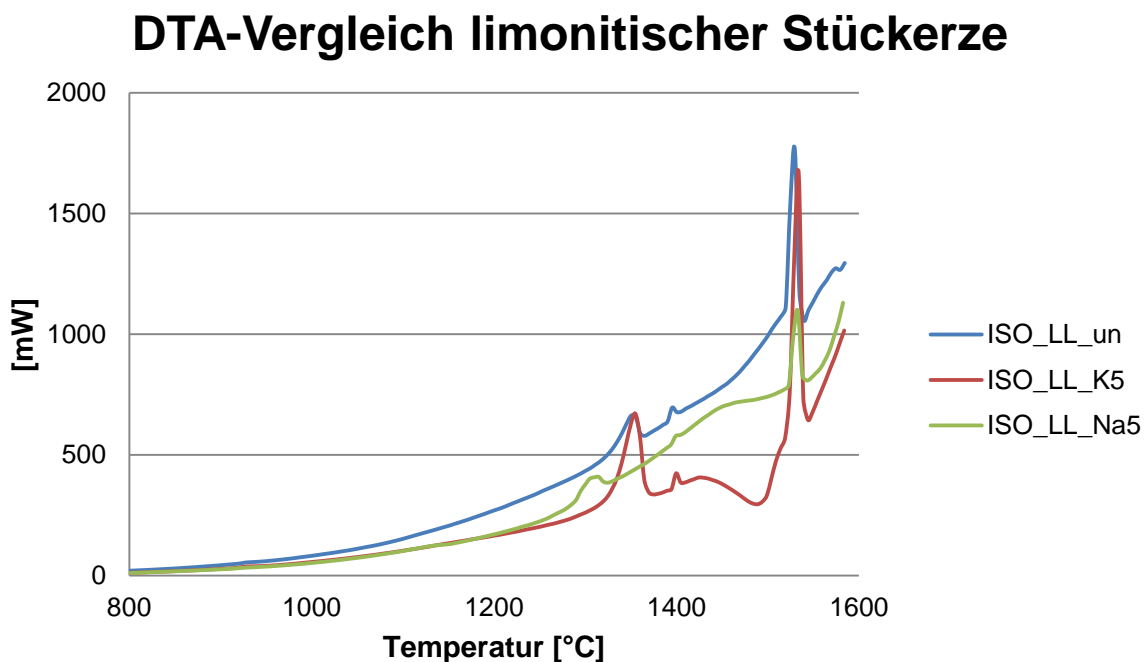


Abbildung 23: Vergleich der DTA-Ergebnisse der limonitischen Stückerze

## DSC-Vergleich limonitischer Stückerze

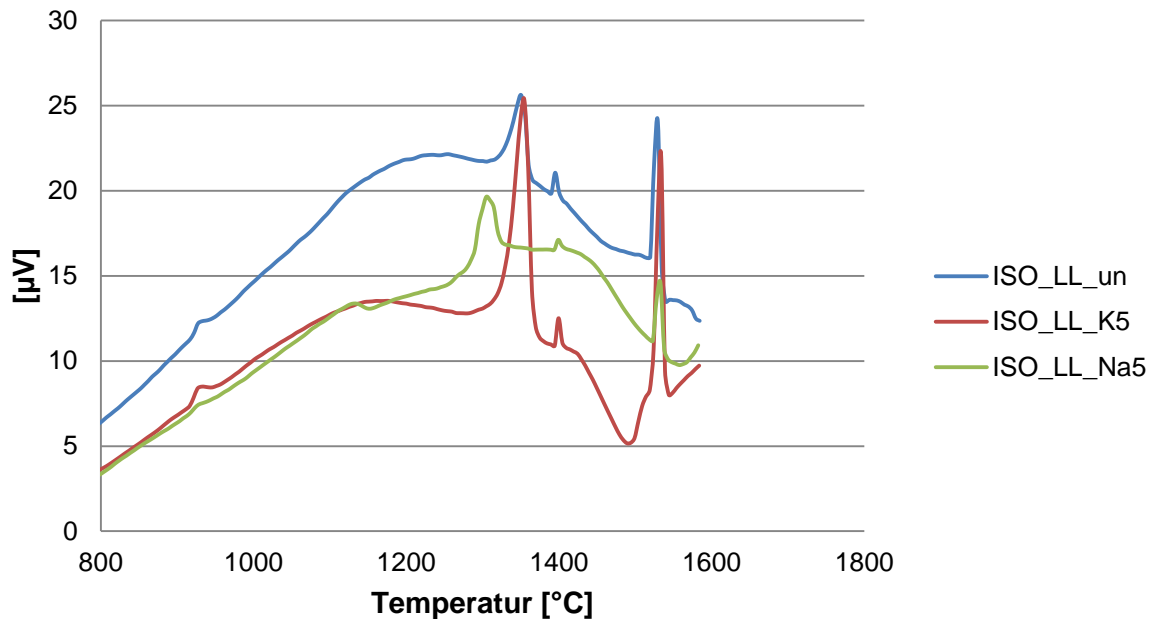


Abbildung 24: Vergleich der DSC-Ergebnisse der limonitischen Stückerze

Die Temperaturen der Schmelz-/Erweichungspeaks und die dazugehörigen Flächen, jeweils in  $\left[\frac{\text{J}}{\text{g}}\right]$  (für die DTA-Ergebnisse) und  $\left[\frac{\mu\text{Vs}}{\text{mg}}\right]$  (für die DSC-Ergebnisse), bzw. die Zuordnung befindet sich in Tabelle 10.

Die Peakflächen innerhalb einer Probe können quantitativ verglichen werden. Ein Vergleich der Proben untereinander ist nicht möglich, da sie im direkten Zusammenhang mit den eingewogenen Probenmassen stehen. Die Probenmassen zwischen den unterschiedlichen Proben variieren.

Es ist zu erkennen, dass jeweils die behandelten Proben größere Peakflächen im Temperaturbereich zwischen 1300  $^{\circ}\text{C}$  und 1550  $^{\circ}\text{C}$  besitzen. Der Peak bei 1325  $^{\circ}\text{C}$  der unbehandelten Probe überlagert sich mit jener Probe, welche mit K getränkt wurde. Bei der Na-behandelten Probe ist dieser Peak um etwa 30  $^{\circ}\text{C}$  nach vorne verschoben. Außerdem ist bei der Natrium-getränkten Probe ein weiterer Peak bei 1091  $^{\circ}\text{C}$  zu sehen.

Bei etwa 1395 °C zeigen alle drei Proben eine Reaktion. Bei den gesättigten Proben kommt es zwischen diesem und dem Hauptschmelzpeak zu einer weiteren Schmelz- bzw. Kristallisationsphase bei 1419 bzw. 1429 °C.

Die genauen Zuordnungen der Peaks folgen nach Tabelle 11.

In den folgenden Diagrammen, siehe Abbildung 25 und Abbildung 26 wird ein Vergleich der Kalium-gesättigten Proben angestellt:

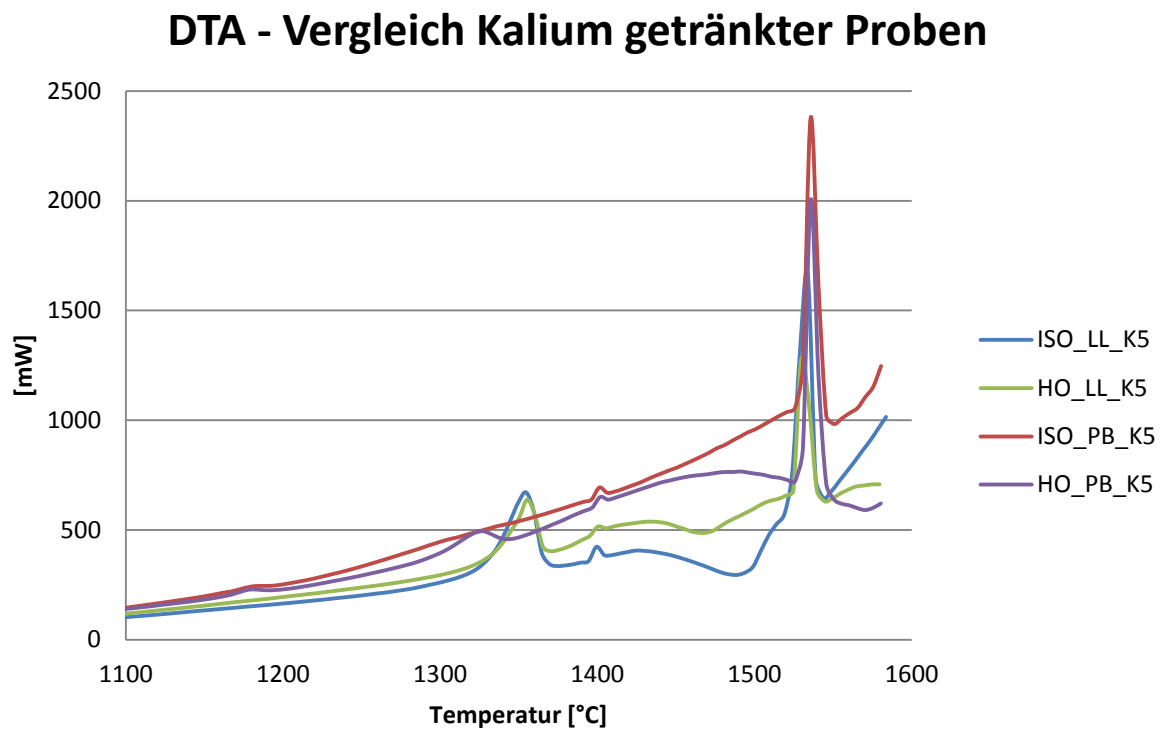


Abbildung 25: Vergleich der DTA-Ergebnisse der Kalium getränkten Proben

## DSC - Vergleich Kalium getränkter Proben

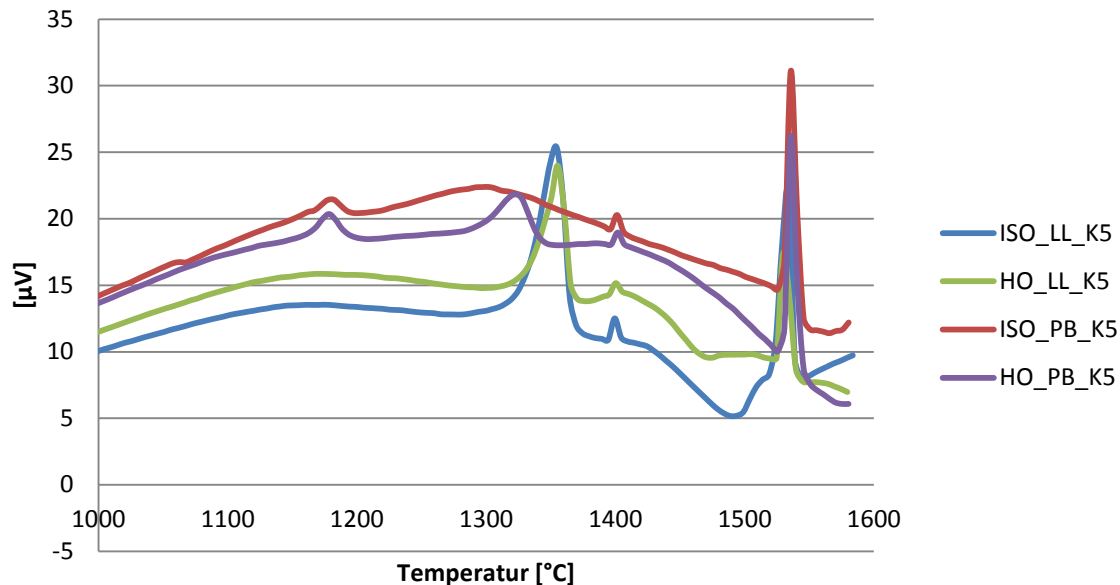


Abbildung 26: Vergleich der DSC-Ergebnisse der Kalium gesättigten Proben

Bei den Kalium-behandelten Proben wurden sowohl ISO-reduzierte, als auch HO-ähnlich-reduzierte Stückerze, sowie Pellets gemessen.

Die K-behandelten Pellets zeigen ähnliches Verhalten wie die Na-behandelten Stückerze. Es treten sowohl zusätzliche Peaks bei 1165 °C und 1180 °C auf, als auch eine Verschiebung der Peaks bei ~1300 °C. Bei den Kalium-getränkten Stückerzen sind die Peaks um etwa 30 °C nach hinten verschoben (~1330 °C).

Die Stückerze zeigen bei 1429 °C und 1456 °C Schmelz- bzw. Kristallisationsverhalten, welches bei den Pellets ausbleibt.

Die Hauptschmelzpeaks sind bei allen Proben gleich stark ausgeprägt. Bei den Ergebnissen der Erhitzungsmikroskopie lagen die Fließpunkte der K-behandelten Proben bei höheren Temperaturen, als die restlichen Proben. Dieses Schema konnte bei den DTA/DSC-Messungen nicht beobachtet werden.

Die genauen Zuordnungen der Peaks folgen nach Tabelle 11. Diese Zuordnungen konnten unter anderem mit Hilfe folgender Literaturwerte der Eisen-

Phasenumwandlung bzw. FeO und Fe Schmelzpunkte angestellt werden (siehe Tabelle 9)

Tabelle 9: Literaturwerte der Schmelzpunkte und Phasenumwandlungen

Temperaturen [°C]	Umwandlungen/Schmelzpunkte
911	$\alpha Fe \rightarrow \gamma Fe$
1369	$FeO_s \rightarrow FeO_l$
1392	$\gamma Fe \rightarrow \delta Fe$
1538	$Fe_s \rightarrow Fe_l$

Tabelle 10 und Tabelle 11 zeigen die Temperatur-Werte der Peaks mit den dazugehörigen integrierten Flächen, sowohl in  $\frac{J}{g}$  für die DTA-Ergebnisse, als auch in  $\frac{\mu V_s}{mg}$  für die DSC-Ergebnisse, sowie eine mögliche Zuordnung der Moleküle/Elemente, welche bei den Temperaturen aufgeschmolzen sind.

Tabelle 10: Peakmaxima Stückerze, integrierte Flächenanteile in J/g und  $\mu\text{Vs}/\text{mg}$  und Zuordnung der Werte

Temperatur beim Peak-Onset [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Fläche $\left[\frac{\text{J}}{\text{g}}\right]$	Fläche $\left[\frac{\mu\text{Vs}}{\text{mg}}\right]$	Zuordnung
<b>ISO_LL_un</b>			
920	2,928	0,9137	$\alpha \text{ Fe} \rightarrow \gamma \text{ Fe}$
1325	282,7	12,34	$\text{FeO}_s \rightarrow \text{FeO}_l$
1385	28,01	-	$\gamma \text{ Fe} \rightarrow \delta \text{ Fe}$ (DTA)
1394	-	0,8743	$\gamma \text{ Fe} \rightarrow \delta \text{ Fe}$ (DSC)
1520	1102	16,49	$\text{Fe}_s \rightarrow \text{Fe}_l$
<b>ISO_LL_Na5</b>			
915	1,517	0,6692	$\alpha \text{ Fe} \rightarrow \gamma \text{ Fe}$
1091	15,18	3,049	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$
1287	207,8	10,78	Eutektikum 1: $\text{FeO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$
1395	12,47	0,3811	$\gamma \text{ Fe} \rightarrow \delta \text{ Fe}$
1419	197,7	4,258	$\text{FeO}_s \rightarrow \text{FeO}_l$
1523	353,9	4,756	$\text{Fe}_s \rightarrow \text{Fe}_l$
<b>ISO_LL_K5</b>			
918	4,84	1,174	$\alpha \text{ Fe} \rightarrow \gamma \text{ Fe}$
1327	1015,9	41,42	$\text{FeO}_s \rightarrow \text{FeO}_l$
1396	35,31	1,074	$\gamma \text{ Fe} \rightarrow \delta \text{ Fe}$
1429	-1184,21	-20,84	$\text{FeO}_s \rightarrow \text{FeO}_l$
1518	1118,2	15,09	$\text{Fe}_s \rightarrow \text{Fe}_l$
<b>HO_LL_K5</b>			
915	2,923	0,9498	$\alpha \text{ Fe} \rightarrow \gamma \text{ Fe}$
1339	706,7	28,9	$\text{FeO}_s \rightarrow \text{FeO}_l$
1396	446,9	17,16	$\gamma \text{ Fe} \rightarrow \delta \text{ Fe}$
1456	-123,4	-	$\text{FeO}_s \rightarrow \text{FeO}_l$
1525	1059	17,9	$\text{Fe}_s \rightarrow \text{Fe}_l$

Tabelle 11: Peakmaxima Pellets, integrierte Flächenanteile in J/g und  $\mu\text{Vs}/\text{mg}$  und Zuordnung der Werte

Temperatur beim Peak-Onset [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Fläche $\left[\frac{\text{J}}{\text{g}}\right]$	Fläche $\left[\frac{\mu\text{Vs}}{\text{mg}}\right]$	Zuordnung
<b>ISO_PB_K5</b>			
926	3,251	0,7871	$\alpha \text{ Fe} \rightarrow \gamma \text{ Fe}$
1165	23,2	2,826	Eutektikum Gangartphase: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{CaO}$
1306	7,028	-	Eutektikum 3: $\text{FeO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$
1397	35,33	1,168	$\gamma \text{ Fe} \rightarrow \delta \text{ Fe}$
1530	1310	16,91	$\text{Fe}_s \rightarrow \text{Fe}_l$
<b>HO_PB_K5</b>			
926	2,043	0,4995	$\alpha \text{ Fe} \rightarrow \gamma \text{ Fe}$
1180	26,96	2,602	Eutektikum Gangartphase: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{CaO}$
1295	186,6	9,82	Eutektikum 2: $\text{FeO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$
1397	30,26	0,9605	$\gamma \text{ Fe} \rightarrow \delta \text{ Fe}$
1531	1058	13,29	$\text{Fe}_s \rightarrow \text{Fe}_l$

Folgend werden die Zuordnungen aus Tabelle 10 und Tabelle 11 interpretiert:

$\alpha \rightarrow \gamma$  ist die Umwandlung von  $\alpha$ -Eisen zu  $\gamma$ -Eisen. In Abbildung 9 aus Kapitel 2.2 *Phasenumwandlungen- Eisen* ist die Abkühl- bzw. Aufheizkurve von reinem Eisen gezeigt. Die grüne Linie zeigt die Kurve mit den dazugehörigen Haltepunkten, wobei es zu Kristallgitter-, genauer gesagt Bravais-Gitter-Umwandlungen kommt.

Bei etwa 911  $^{\circ}\text{C}$  kommt es bei reinem Eisen zu einer Gefügeumwandlung vom Kubisch-Raumzentrierten (krz) zum Kubisch-Flächenzentrierten (kfz) Kristallgitter (siehe Abbildung 8, Kapitel 2.2 *Phasenumwandlungen- Eisen*) wobei es sich um die Zuordnung  $\alpha \rightarrow \gamma$  handelt. Bei 1392  $^{\circ}\text{C}$  bildet sich wieder ein krz Kristallsystem aus. Dabei handelt es sich um die Zuordnung  $\gamma \rightarrow \delta$ , sprich die Umlagerung von  $\gamma$ -Fe zu  $\delta$ -Fe.



Es treten drei Schmelzpeaks im Temperaturbereich von etwa 1330 °C auf (ISO\_LL\_un: 1325 °C, ISO\_LL\_K5: 1327 °C, HO\_LL\_K5: 1339 °C). Dabei handelt es sich jeweils um unbehandelte und Kalium-behandelte Stückerze.

Es wird davon ausgegangen, dass es sich bei den drei Peaks um dieselbe Verbindung handelt, welche bei diesem Temperaturbereich aufschmilzt.

Es handelt sich dabei um eine schmelzende  $\text{FeO}_x$ -Phase. Wüstit,  $\text{FeO}$  hat einen Schmelzpunkt bei 1369 °C. Bei den Werten der Schmelzpeaks handelt es sich um den Beginn (Onset) des Schmelzbereichs. Die Höhepunkte der Schmelzpeaks, der Schmelzbereiche liegen etwa im Bereich des Schmelzpunktes von  $\text{FeO}$  (1369 °C). Ein Schmelzbereich, anstatt eines definierten Schmelzpunktes kann durch etwaige Verunreinigungen des Stoffes resultieren, wodurch es zum langsamen Aufschmelzen des Stoffes kommt, anstatt einer schlagartigen Umwandlung von fest auf flüssig, wie es bei hochreinen Stoffen der Fall ist.

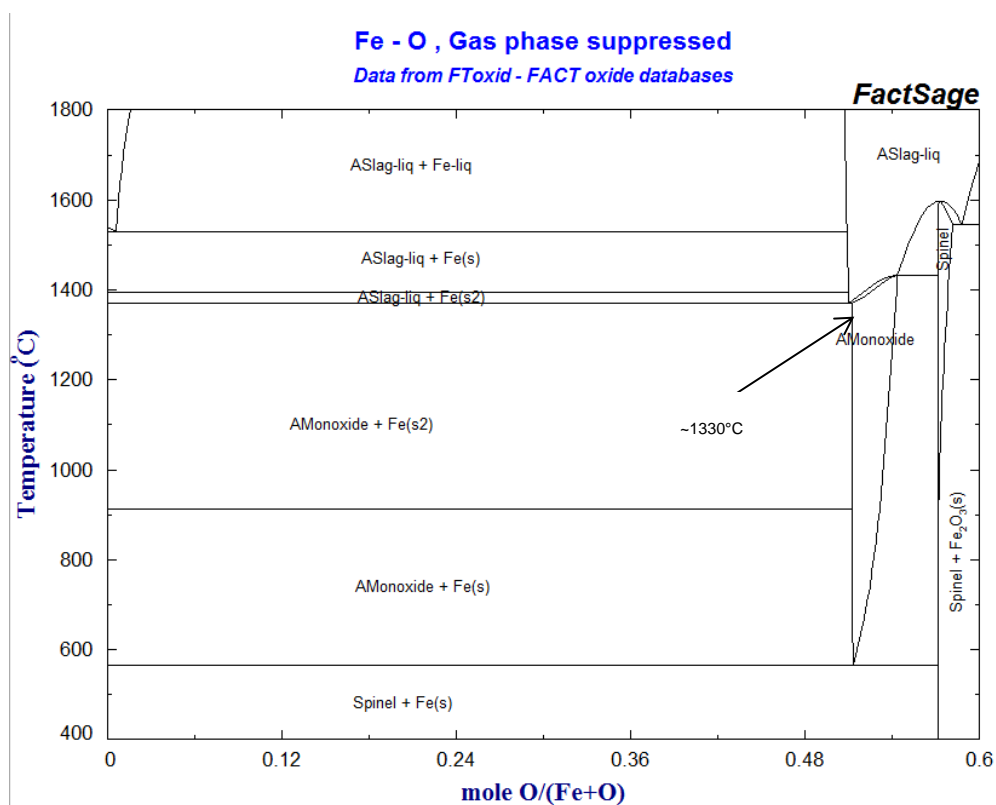


Abbildung 27: Phasendiagramm Eisen-Sauerstoff [54]

Der Schmelzpunkt von Natriumsilikat liegt bei 1089 °C. [18] Daher wird der Peak bei 1091 °C dem Schmelzen von  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  zugeordnet.

Eine plausible Interpretation der *Eutektika Gangartphasen* könnte mit Hilfe von Abbildung 28 angestellt werden. (Weitere Phasendiagramme zu den Gangart-/Glasphasen, siehe Anhang.) Bei diesen beiden Eutektika handelt es sich um Pellet-Proben. Wie in Tabelle 13 aus Kapitel 3.7.2 *Ergebnisse REM-EDX* ersichtlich ist, besitzen Pellets einen höheren Anteil an  $\text{CaO}$  und  $\text{SiO}_2$ , sowie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Bei diesen Eutektika könnte es sich also auch um niederschmelzende Gangartphasen von  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{CaO}$  handeln. Dem Phasendiagramm, siehe Abbildung 28, zufolge liegt ein Eutektikum bei 1170°C vor (siehe auch Phasendiagramm im Anhang). [53]

In den REM-Bildern, Kapitel 3.7.2 *Ergebnisse REM-EDX* sieht man, dass Gangart- bzw. Glasphasen und Eisenphasen getrennt vorliegen (dunkle und helle Flächen), wodurch es möglich ist, dass ein Eutektikum einer konzentrierten Gangartphase, ohne Eisen-Anteil erscheinen kann.

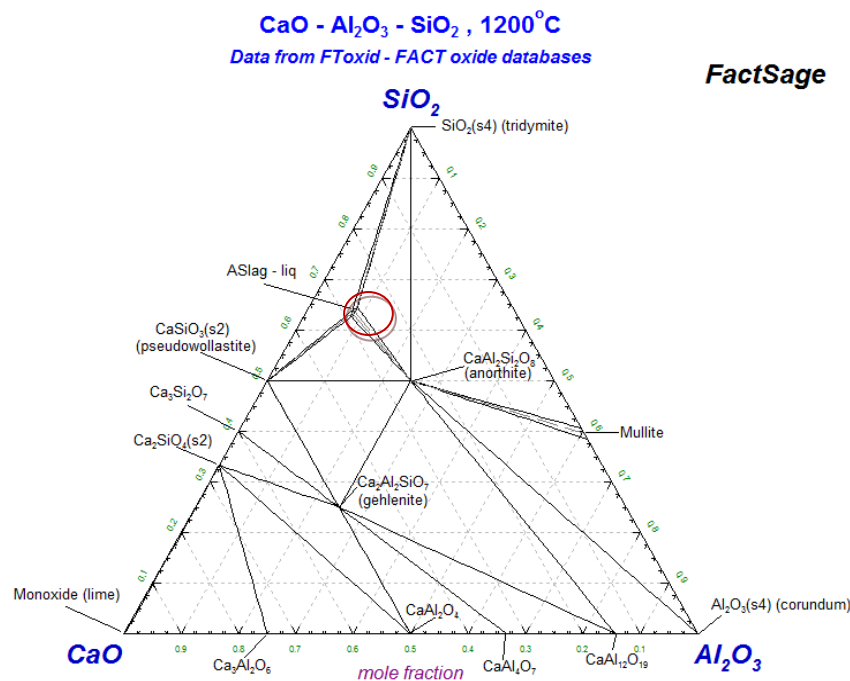


Abbildung 28: Phasendiagramm  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{CaO}$  [52]

Eutektika 1, 2 und 3 der Proben ISO\_LL\_Na5, HO\_PB\_K5 und ISO\_PB\_K5 könnten niederschmelzende Phasen von  $\text{FeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  sein. Die Eutektika tauchen bei  $1287^\circ\text{C}$ ,  $1295^\circ\text{C}$  und  $1306^\circ\text{C}$  auf. Abbildung 29 zeigt das ternäre Phasendiagramm der drei Verbindungen. Im Bereich von 1,28 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2,26 %  $\text{CaO}$  und dem Rest  $\text{FeO}_x$  ist ein Eutektikum des entsprechenden Temperaturbereichs.

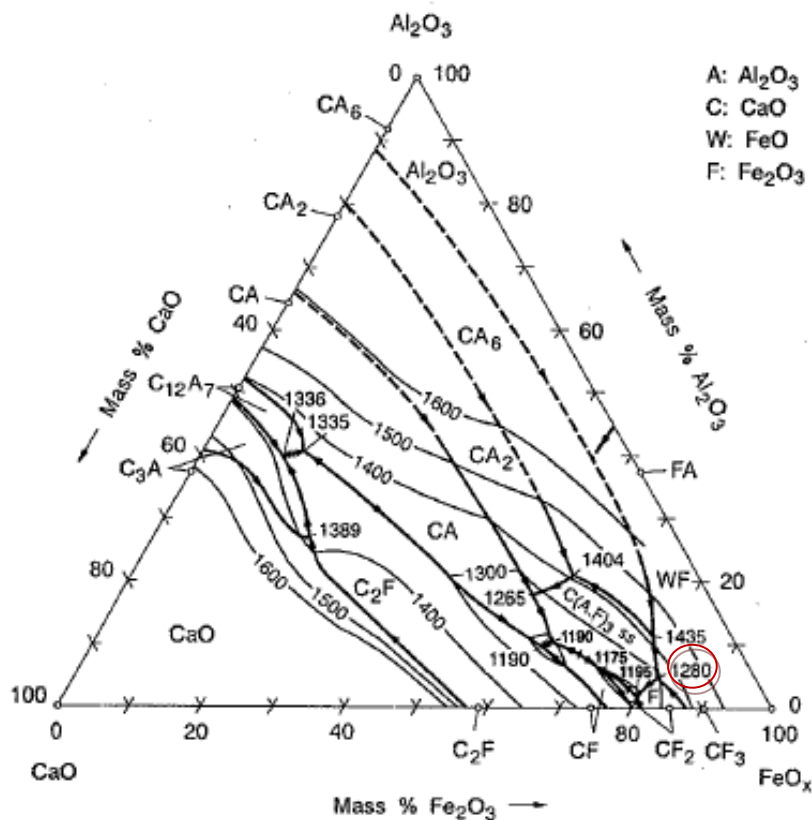


Abbildung 29: Phasendiagramm  $\text{FeO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  [54]

Bei drei behandelten Stückerze tauchen Peaks bei  $1419^\circ\text{C}$  (ISO\_LL\_Na5),  $1429^\circ\text{C}$  (ISO\_LL\_K5) und  $1456^\circ\text{C}$  (HO\_LL\_K5) auf.

Bei den beiden Proben, welche durch ISO-Bedingungen reduziert wurden handelt es sich um Schmelzphasen, bei der Hochofen-ähnlichen reduzierten Probe um eine Kristallisationsphase.

Bei der Kristallisationsphase könnte es sich um eine zuvor geschmolzene Phase handeln, welche durch eine Eisenphase (Schmelzpunkt  $1536^\circ\text{C}$ ) abgekühlt und rekristallisiert wurde.

Bei den beiden anderen Schmelzpeaks handelt es sich um eine  $\text{FeO}_x$ -Phase.

Da es sich jedoch bei allen drei Proben um getränkte Stückerze handelt, könnte es sich auch um niederschmelzende Phasen, Eutektika von FeO/Alkalien handeln.

Der Onset der Hauptschmelzpeaks taucht bei allen Proben im selben Temperaturbereich um die 1530 °C auf. Dieser Temperaturbereich entspricht in etwa jenem der Umwandlung von festem metallischen Eisen  $Fe_s$  ( $Fe_{solid}$ ) zu flüssiger Eisenschmelze  $Fe_l$  ( $Fe_{liquid}$ ):  $Fe_s \rightarrow Fe_l$ .

Ein Trend, nach welchem die gesättigten Proben einen niedrigeren Schmelzbereich besitzen, konnte nicht vermerkt werden.

Die Ergebnisse der zweiten DSC-Messreihe befinden sich in Abbildung 30. Die dazugehörigen Temperaturen mit Fläche in  $\frac{\mu V s}{mg}$  und die Zuordnung der Peaks in Tabelle 12. Die Ergebnisse  $\frac{J}{g}$  bleiben aus, da es sich um ein anderes DSC-Messgerät als bei der ersten Messung handelt.

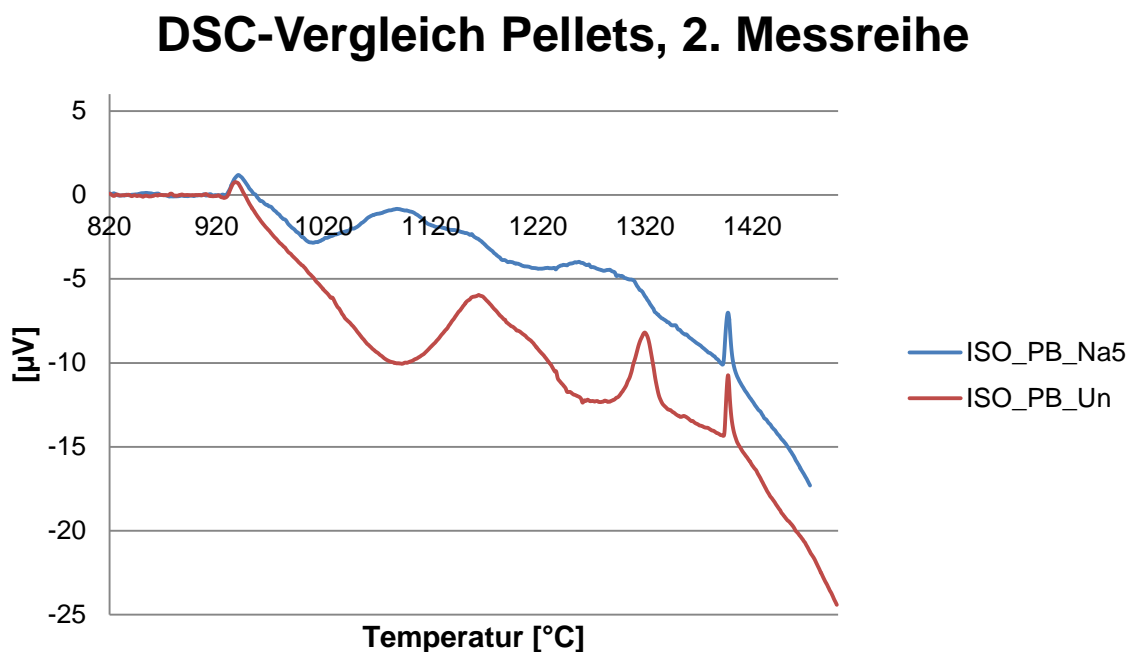


Abbildung 30: Vergleich der DSC-Ergebnisse der Natrium gesättigten und ungesättigten Pellets, 2. Messreihe

Bei der zweiten Messreihe fehlt der Hauptschmelzpeak, da die Proben nur bis 1500 °C erhitzt wurden, was unter dem Schmelzpunkt der Proben liegt. Da die Hauptschmelzpeaks, bei der ersten Messreihe, bei allen Proben im selben Temperaturbereich lagen, war eine Aufheizung bis zum Schmelzpunkt nicht nötig. Die niederschmelzenden Phasen wurden gemessen und mit der ersten Messreihe verglichen.

Tabelle 12: Peakmaxima Pellets, integrierte Flächenanteile in  $\mu\text{Vs}/\text{mg}$  und Zuordnung der Werte, 2. Messreihe

Temperatur beim Peak-Onset [°C]	Fläche [ $\frac{\mu\text{Vs}}{\text{mg}}$ ]	Zuordnung
<b>ISO_PB_un</b>		
929	1,247	$\alpha \text{ Fe} \rightarrow \gamma \text{ Fe}$
1080	-	Eutektikum 4: Gangartphase
1290	5,719	Eutektikum 5: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}/\text{FeO}_x$
1394	1,245	$\gamma \text{ Fe} \rightarrow \delta \text{ Fe}$
<b>ISO_PB_Na5</b>		
930	1,295	$\alpha \text{ Fe} \rightarrow \gamma \text{ Fe}$
1007	-	Eutektikum 6: Gangartphase
1393	1,206	$\gamma \text{ Fe} \rightarrow \delta \text{ Fe}$

Es konnte bei der zweiten Messreihe Schmelzpeaks im gleichen Temperaturbereich wie bei den Proben der ersten Messreihe detektiert werden. Es tritt sowohl die Gefügeumwandlung von Eisen bei etwa 930 °C auf:  $\alpha \rightarrow \gamma$ , als auch jene bei ca. 1390 °C  $\gamma \rightarrow \delta$ .

Bei Probe ISO\_PB\_un treten zwei Eutektika 4 und 5 auf. Eutektikum 4 ist dem Eutektikum Gangartphasen gleichzustellen und kann auch gleich interpretiert werden, da es sich hier ebenfalls um Pellets handelt.

Selbiges gilt für Eutektikum 5, welches mit Eutektikum 2 und 3 gleichzusetzen ist.

Die Probe ISO\_PB\_Na5 besitzt eine niederschmelzende Verbindung bei einem Onset von 1007 °C über einen breiten Bereich bis hin zu etwa 1200 °C, Eutektikum 6. Die Interpretation über einen solchen Temperaturbereich ist sehr breit gefächert. Es könnte ein Eutektikum der Gangart-/Glasphase, möglicherweise vermischt mit Na-Verbindungen sein.

### 3.6 Laser-Scanning-Konfokalmikroskopie

Die Ergebnisse der Laser-Scanning-Konfokalmikroskopie (LSKM) werden als Videos dargestellt. Für die Arbeit wurden Bilder aus den Videos entnommen.

#### 3.6.1 Probenvorbereitung Laser-Scanning-Konfokalmikroskopie

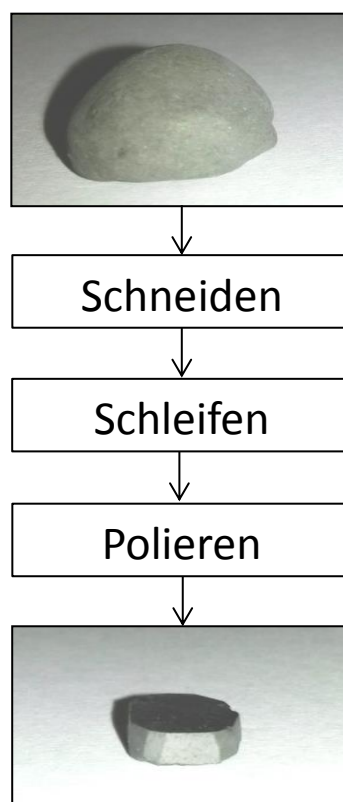


Abbildung 31: Flowsheet: Probenvorbereitung für die LSKM

Die Proben für die LSKM-Messungen mussten geschliffen und poliert werden, wobei der maximale Durchmesser 5 mm beträgt.

Dafür wurden die Pellets bzw. Stückerze durchgeschnitten und poliert, sodass sie eine plane, glatte Oberfläche besaßen. Ein bildlicher Vergleich von Pellets/Stückerzen vor der Behandlung und der polierten Proben befindet sich in Abbildung 32.



Abbildung 32: Proben Konfokalmikroskopie

### 3.6.2 Ergebnisse Konfokalmikroskopie

In den folgenden Abbildung 33, Abbildung 34 und Abbildung 35 werden Aufnahmen mittels LSKM gezeigt.

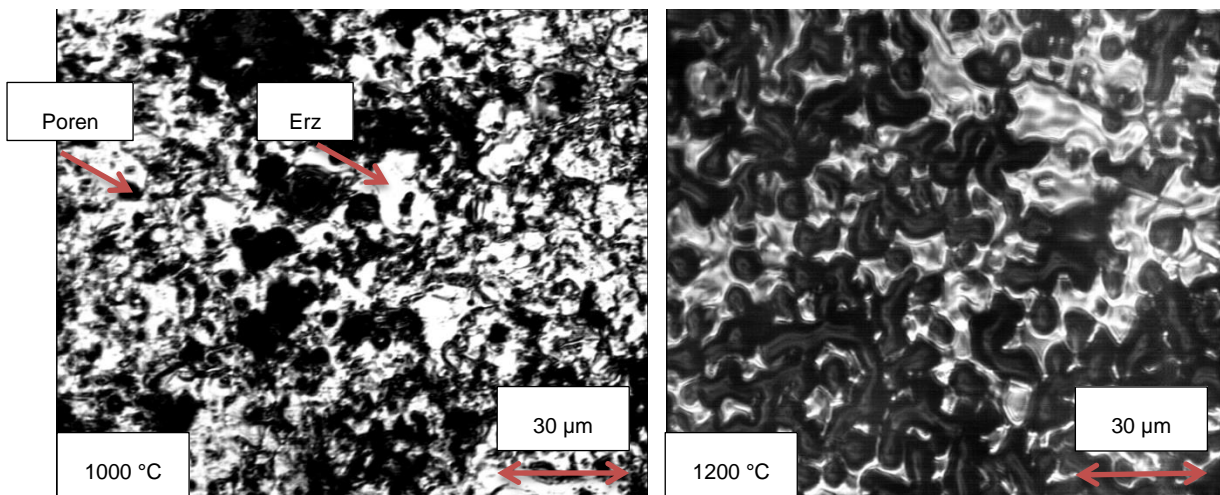


Abbildung 33: LSKM-Bilder 30µm, ungesättigte Stückerze, 1000-1200 °C



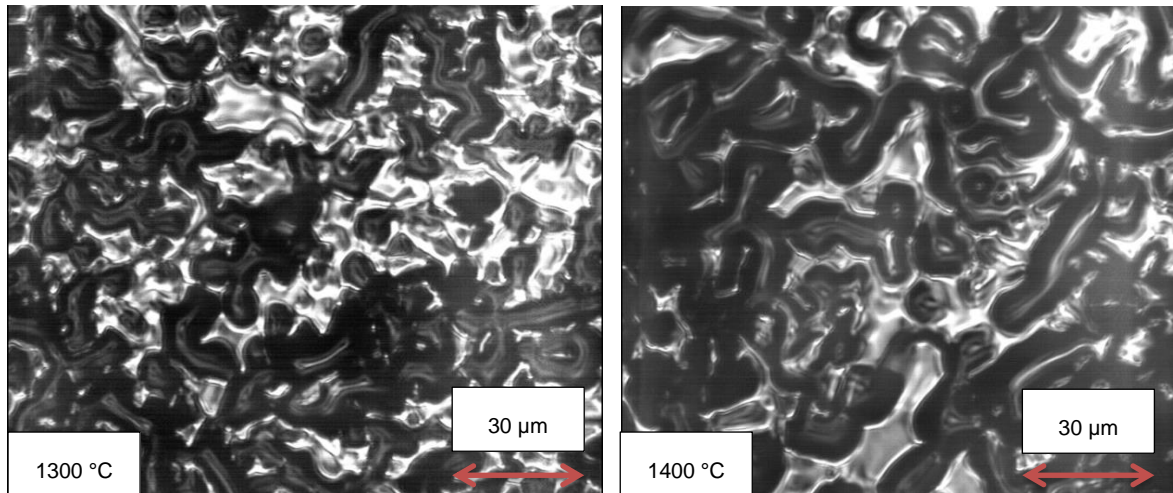


Abbildung 34: LSKM-Bilder 30µm, ungesättigte Stückerze, 1300-1400 °C

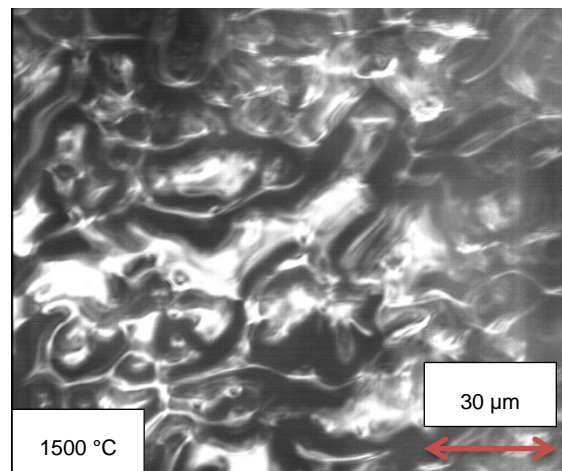


Abbildung 35: LSKM-Bilder 30µm, ungesättigte Stückerze, ~1500°C

Der Bilderverlauf der Abbildungen 33-35 zeigt, wie in Kapitel 3.4.2 *Ergebnisse Erhitzungsmikroskopie* bereits erwähnt, dass die Poren der Proben *zusammenwachsen*. Dies beginnt bereits bei Temperaturen von etwa 1100 °C, was in etwa den Temperaturen des Schrumpfens der Probenkegel bei der Erhitzungsmikroskopie entspricht. Die Unterscheidung von Gangartphasen bzw. dem Verhalten von einzelnen petrographischen Phasen ist mit dem LKSM schwierig, dadurch war die qualitative und quantitative Interpretation des Einflusses von Alkalien nicht möglich. Richtige Schmelzphasen konnten ab ca. 1520 °C beobachtet werden.

---

## **3.7 REM-EDX**

Es wurde eine REM-EDX-Messung einer geschmolzenen Probe nach der DTA/DSC-Messung durchgeführt. Es wurde nur eine Probe gemessen, da nur ein grober Abgleich der Element-/Molekül-Gehälter vor und nach dem Schmelzvorgang gemacht werden musste.

Bei der gemessenen Probe handelte es sich um ein Natrium gesättigtes Pellet.

### **3.7.1 Probenvorbereitung REM-EDX**

Es wurde keine Probenvorbereitung für die REM-EDX durchgeführt. Es konnten die Proben direkt nach den DTA-Messungen eingesetzt werden.

### **3.7.2 Ergebnisse REM-EDX**

Zur Bestimmung der Elemente nach dem Aufschmelzen der Proben in der DTA wurden Pellets herangezogen, welche mit Natrium getränkt wurden. Es wurde beobachtet, ob sich nach dem Schmelzprozess noch Alkalien in den Erzen befinden bzw. in welchen Phasen der Probe, um einen besseren Rückschluss auf die Schmelzphasen zu ziehen (Eutektika).

Abbildung 36 und Abbildung 37 zeigen REM-Bilder der Na-getränkten Probe nach dem Schmelzprozess. Bei den hellen Stellen handelt es sich um beinahe rein metallisches Eisen. Die dunkleren Stellen zeigen die Gangart.

Es wurden hier drei verschiedene Bereiche mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie gemessen. Ein Spektrum wurde von einer hellen Stelle, eines einer dunklen und ein Spektrum über einen gesamten Bereich (Gangart + Eisen) aufgenommen.

Bei jenem Spektrum über den gesamten Bereich wurden drei Mal größere Bereiche gemessen und die Mittelwerte daraus berechnet.

In Tabelle 13 befinden sich die gemessenen Gewichts-% der Elemente der drei Bereiche.

Tabelle 13: EDX-Ergebnisse Na-gesättigte Pellets nach Schmelzvorgang

	O [%]	Na [%]	Al [%]	Si [%]	Ca [%]	Ti [%]	Mn [%]	Fe [%]
<b>gesamter Bereich</b>	15,31	1,025	4,385	1,44	1,365	-	0,345	76,13
<b>Eisen- Phase</b>	2,43	-	0,56	0,23	0,14	-	-	96,64
<b>Gangart-Phase</b>	32,68	4,7	11,85	8,72	9,11	0,15	0,86	31,93

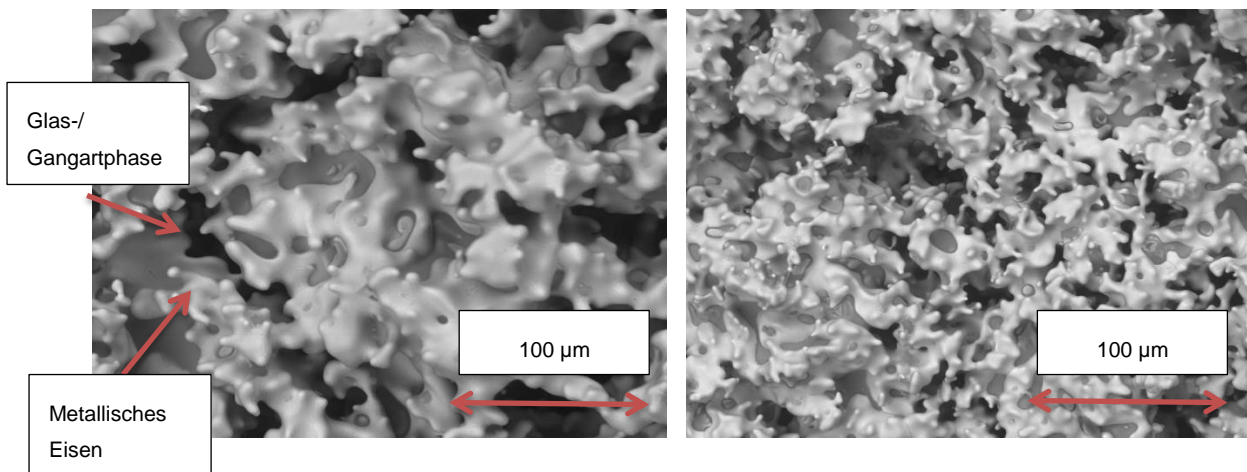


Abbildung 36: REM-Bilder 100μm und 300μm, Na-gesättigte Pellets

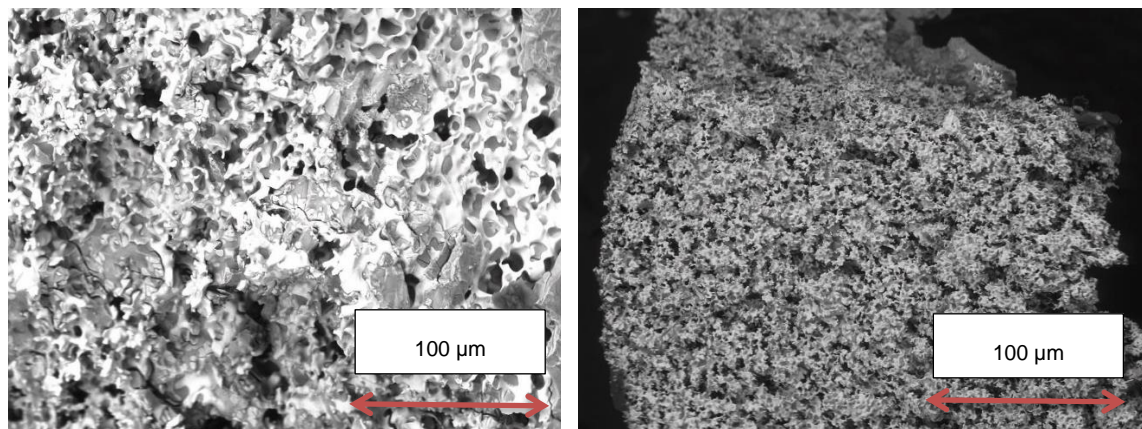


Abbildung 37: REM-Bilder 500μm und 1000μm, Na-gesättigte Pellets

## 4. Ergebnisvergleich und Diskussion

Es wurden optische und thermische Analysen durchgeführt, welche folgend verglichen, interpretiert und diskutiert werden.

Die Interpretation der Erhitzungsmikroskopie-Bilder ist bezogen auf die ursprüngliche Fragestellung schwierig. Man kann das Schrumpfen der Proben nicht exakt deuten. Wenn man die Erhitzungsmikroskopie-Ergebnisse heranzieht, ist eine Aussage über das Erweichen nicht bzw. über das Schmelzen der Proben nur teilweise möglich. Lediglich mit Hilfe der DTA/DSC-Mess-Ergebnisse konnte bestimmt werden, dass es sich um keinen Schmelzvorgang handelt. Die Erhitzungsmikroskopie-Bilder in Kombination mit den LSKM-Ergebnissen weisen darauf hin, dass es sich um Festphasendiffusion handelt, wodurch es zu Verkleinerungen bzw. zum Zusammenwachsen von Poren kommt, was das Schrumpfen der Probe bewirkt.

Man kann keine exakten Schlüsse aus den Schattenbildern des Erhitzungsmikroskops ziehen, einzig die Fließpunkte können eindeutig bestimmt werden, welche bei allen Proben sehr knapp beieinander liegen. Die Fließpunkte der Proben entsprechen in etwa dem Schmelzpunkt von metallischem Eisen.

Verglichen mit den DTA/DSC-Ergebnissen konnte keine Übereinstimmung der Erweichungspeaks mit den Schattenbildern des Erhitzungsmikroskops gefunden werden. Die Kegel der Erhitzungsmikroskopie-Messungen schrumpften zwar, es konnte aber kein eindeutiger Erweichungs- oder Schmelzvorgang bis zum Fließpunkt beobachtet werden. Die Interpretation der DTA/DSC-Ergebnisse ergibt, dass bereits vor dem Fließpunkt flüssige Phasen in der Probe entstehen.

Der Reduktionsgrad liegt bei allen Proben bei etwa 80%. Das metallische Eisengerüst hat die Kegel der Erhitzungsmikroskopie-Proben zusammengehalten, wodurch Erweichungen kleinerer Partikel bzw. Fraktionen der Probe auf den Bildern nicht zu sehen waren.

Die DTA/DSC-Messungen lieferten eindeutigere Ergebnisse. Es konnten bei allen Proben bereits vor dem Fließpunkt Erweichungs- beziehungsweise Schmelzzonen beobachtet werden.

Sowohl die Na-behandelten Stückerze, als auch die K-behandelten Pellets zeigten Erweichungspeaks zwischen 1091 °C und 1165 °C. Bei den unbehandelten Proben blieben Peaks um diesen Temperaturbereich zur Gänze aus.

Weitere Schmelzpeaks, welche bei den unbehandelten Proben nicht zu sehen waren lagen im Bereich von 1419-1456 °C. In diesem Temperaturbereich zeigten sowohl Na-, als auch K-behandelte Proben Schmelz- oder Kristallisationsverhalten.

Allerdings ist das nicht mit dem Einfluss der Alkalien zu erklären. Denn bei einer zweiten Messreihe mit einem anderen Messgerät wurde eine unbehandelte Pellet Probe nachträglich untersucht. Es wurde bei der Probe ebenfalls ein Schmelzpeak im Temperaturbereich von 1080 °C beobachtet.

Die Proben, welche Peaks um 1170 °C aufweisen, könnten niederschmelzende Gangart-/Glasphasen haben, welche in diesem Bereich schmelzen. Da Pellets einen höheren Anteil an  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  und CaO besitzen, könnte ein kleiner Bereich einer solchen konzentrierten Gangartphase geschmolzen sein. Literatur zufolge befindet sich ein Eutektikum von  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{CaO}$  bei 1170 °C. [54] Dieser Wert stimmt mit den beiden Peaks der Proben, welche bei 1165 °C und 1180 °C liegen, gut überein.

Beim Peak, welcher bei 1091 °C liegt, handelt es sich um Natriumsilikat, welches einen theoretischen Schmelzpunkt von 1089 °C besitzt. <sup>[18]</sup>

Im Temperaturbereich zwischen 1419-1456 °C erscheint bei der unbehandelten Pellet-Probe kein Erweichungs- oder Schmelzpeak. Es wäre möglich, dass es sich bei diesen Peaks um den Einfluss der Alkalien handelt.

Der eigentliche Fließpunkt liegt bei allen Proben und allen Messungen in etwa beim theoretischen Schmelzpunkt von reinem Eisen, nämlich bei 1538 °C.

Tabelle 14: Schmelzpeakvergleich mit Literaturwerte

Temperatur beim Peak-Onset [°C]	Temperaturvergleich-Literatur [°C]	Zuordnung
<b>ISO_LL_un</b>		
920	911	$\alpha Fe \rightarrow \gamma Fe$
1325	1369	$FeO_s \rightarrow FeO_l$
1385	1392	$\gamma Fe \rightarrow \delta Fe$ (DTA)
1394	1392	$\gamma Fe \rightarrow \delta Fe$ (DSC)
1520	1538	$Fe_s \rightarrow Fe_l$
<b>ISO_LL_Na5</b>		
915	911	$\alpha Fe \rightarrow \gamma Fe$
1091	1089	$Na_2SiO_3$
1287	1280	Eutektikum: $FeO/Al_2O_3/CaO$
1395	1392	$\gamma Fe \rightarrow \delta Fe$
1419	1369 + x	$FeO_s \rightarrow FeO_l/Alkalien$
1523	1538	$Fe_s \rightarrow Fe_l$
<b>ISO_LL_K5</b>		
918	911	$\alpha Fe \rightarrow \gamma Fe$
1327	1369	$FeO_s \rightarrow FeO_l$
1396	1392	$\gamma Fe \rightarrow \delta Fe$
1429	1369 + x	$FeO_s \rightarrow FeO_l/Alkalien$
1518	1538	$Fe_s \rightarrow Fe_l$
<b>HO_LL_K5</b>		
915	911	$\alpha Fe \rightarrow \gamma Fe$
1339	1369	$FeO_s \rightarrow FeO_l$
1396	1392	$\gamma Fe \rightarrow \delta Fe$
1456	1369 + x	$FeO_s \rightarrow FeO_l/Alkalien$
1525	1538	$Fe_s \rightarrow Fe_l$
<b>ISO_PB_K5</b>		
926	911	$\alpha Fe \rightarrow \gamma Fe$
1165	1170	Eutektikum: $Al_2O_3/SiO_2/CaO$
1306	1280	Eutektikum: $FeO/Al_2O_3/CaO$
1397	1392	$\gamma Fe \rightarrow \delta Fe$
1530	1538	$Fe_s \rightarrow Fe_l$
<b>HO_PB_K5</b>		
926	911	$\alpha Fe \rightarrow \gamma Fe$
1180	1170	Eutektikum: $Al_2O_3/SiO_2/CaO$
1295	1280	Eutektikum: $FeO/Al_2O_3/CaO$
1397	1392	$\gamma Fe \rightarrow \delta Fe$
1531	1538	$Fe_s \rightarrow Fe_l$
<b>ISO_PB_un</b>		
929	911	$\alpha Fe \rightarrow \gamma Fe$
1080	1070	Eutektikum: $Al_2O_3/SiO_2/CaO$
1290	1280	Eutektikum: $FeO/Al_2O_3/CaO$
1394	1392	$\gamma Fe \rightarrow \delta Fe$
<b>ISO_PB_Na5</b>		
930	911	$\alpha Fe \rightarrow \gamma Fe$
1007	-	Eutektikum
1393	1392	$\gamma Fe \rightarrow \delta Fe$

Allgemein war kein markanter Unterschied zwischen den Proben, welche durch HO-ähnliche Bedingungen und durch ISO 4695 reduziert wurden, zu entdecken. Die Peak-Anzahl sowie der Temperaturbereich der Schmelzpeaks ist bei beiden annähernd gleich.

Ein Unterschied zwischen Pellets und Stückerzen konnte erkannt werden. Bei den Pellets erschienen mehrere Schmelzpeaks, welche Glas-/Gangartphasen zugeordnet werden konnten. Jedoch gab es auch hier keine gravierenden Unterschiede zwischen behandelten und unbehandelten Proben.

Ein guter Vergleich der Elementgehalte vor und nach dem Schmelzprozess kann nicht angestellt werden, da es sich um unterschiedliche Messmethoden handelt. Die Elementgehalte vor dem Schmelzprozess wurden mittels RFA, jene nach dem Schmelzprozess mittels REM-EDX gemessen. Außerdem wurden bei den EDX-Messungen die unterschiedlichen Phasen gemessen. Daraus einen Mittelwert zu ziehen würde verfälschte Ergebnisse erzielen. Bei den RFA Messungen hingegen wurde die Probe bis zu Korngrößen  $<100\ \mu\text{m}$  gemahlen und folgend gemessen.

Zur besseren Bewertung des Einflusses von Alkalien auf das Schmelzverhalten von Eisenerzen sollten weitere DTA/DSC-Messungen gemacht werden. Sowohl der bereits gemessenen Proben, um eine signifikantere Aussage zu treffen. Als auch eine Messreihe von Sinterproben wäre hilfreich.

Um noch bessere Ergebnisse zu erhalten, wären Ringversuche nützlich.

Eine dynamisch-mechanische-Thermoanalyse könnte noch breit gefächere Ergebnisse erzielen.

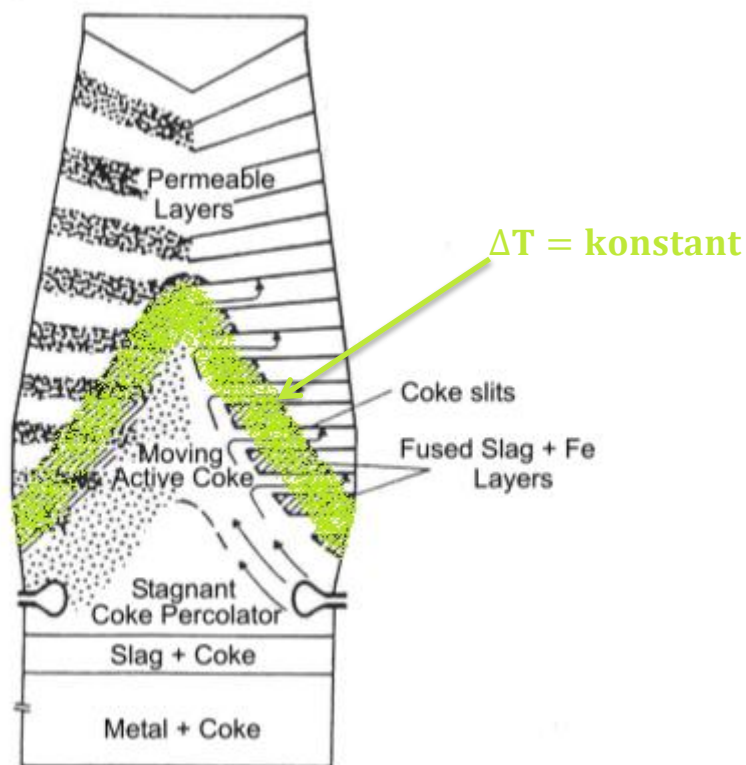


Abbildung 38: Hochofen, kohäsive Zone [5]

Das grün markierte Band stellt die kohäsive Zone des Hochofens dar. Die Temperaturdifferenz der Schmelzzone zwischen den Alkalien-behandelten und den unbehandelten Proben ist konstant. Literatur zufolge beeinflussen Alkalien den Aufschmelzbereich im Hochofen signifikant, siehe Kapitel 2.1.2.1 *Einflussfaktoren auf das Erweichungs- und Schmelzverhalten der Eisenerze beim Reduktionsprozess-Na-, K-Kreislauf* und 2.1.2.2 *Erweichungs- und Schmelzzone - Kohäsive Zone*. Diese Aussagen konnten in dieser Arbeit jedoch nicht belegt werden. Dennoch zeigte die vorliegende Arbeit, dass die vollkommen schmelzflüssige Zone im Hochofen durch die Schmelztemperatur des metallischen Eisens definiert ist und sich nur geringfügig ändert. Die Zone des ersten Erweichens hingegen kann sich in höhere Zonen verschieben; durch unterschiedliche Gangart- bzw. Glasphasen-Zusammensetzungen des Ausgangsmaterials, genauso wie durch unterschiedliche Reduktionsgrade des festen Materials (FeO-Gehalt).



## 5. Zusammenfassung

Es sollte das Schmelzverhalten von reduzierten Eisenerzen unter Berücksichtigung eines möglichen Einflusses von Alkalien untersucht werden. Dazu wurden Proben in 5 molarer NaOH bzw. KOH zwei Wochen lang getränkt. Die nach der Tränkung reduzierten Proben wurden zum Vergleich optischen und thermischen Analyseverfahren unterzogen.

Bei den optischen Analysen konnte während des Aufheizprozesses ein höheres Schrumpfverhalten der behandelten Proben beobachtet werden. Bei den thermischen Analysen konnte jedoch kein verfrühtes Erweichen der behandelten Proben festgestellt werden. Somit lag das Schrumpfen nicht am Einfluss der Alkalien auf das Erweichungs- bzw. Schmelzverhalten. Möglicherweise wurden die Poren der Proben durch die 2-wöchige Tränkung verändert, was das erhöhte Schrumpfverhalten zur Folge hatte.

Die Schmelzpeaks lagen bei allen Proben im selben Temperaturbereich, mit sehr geringen Abweichungen. Die Alkalien zeigten keinen Einfluss auf den unteren Bereich der kohäsiven Zone.

Es konnten auch keine weiteren relevanten Unterschiede zwischen den behandelten und den unbehandelten Proben erkannt werden.

Die gravierendsten Abweichungen konnten erwartungsgemäß zwischen Pellets und Stückerzen beobachtet werden. Da es sich hier um unterschiedliche Edukte bezüglich chemischer Zusammensetzung handelt, ist dies sehr naheliegend. Die Ergebnisse der chemischen Analyse der Edukte siehe Kapitel 3.3.2 *Ergebnisse RFA*, *Tabelle 3*. Ebenfalls unterscheiden sich Stückerze und Pellets in der Erz-Vorbehandlung bzw. Aufbereitung, siehe Kapitel 2.1.1 *Eisenerze*. Jedoch waren auch hier die Ergebnisse der behandelten und unbehandelten Proben desselben Erztyps sehr ähnlich.

Ebenso wirkten sich die unterschiedlichen Reduktionsmethoden (HO-ähnliche und ISO 4695) auf eine Veränderung oder Verschiebung der Erweichungs- bzw.

## Zusammenfassung

---

Schmelzzonen wenig aus(unterschiedliche Reduktionsgaszusammensetzungen und Aufheizregime während des Reduzierens und damit unterschiedliche morphologische Struktur des metallischen Eisens)

## 6. Literaturverzeichnis

- [1] Verein der Eisenhüttenleute, Stahlfibel, Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 2002.
- [2] J. G. Peacey, W. G. Davenport, The Iron Blast Furnace, Pergamon Press, 1979.
- [3] M. Fröhling, Zur taktisch-operativen Planung stoffstrombasierter Produktionssysteme, Karlsruhe: DUV- Deutscher Universitäts-Verlag, 2006
- [4] H. Bartusch, Erhöhung der Energie- und Ressourceneffizienz und Reduzierung der Treibhausgasemissionen in der Eisen-, Stahl- und Zinkindustrie, Karlsruhe: KIT-Scientific Publishing, 2013.
- [5] J. Schenk, „Eisen- und Stahlmetallurgie I,“ Leoben, 2009.
- [6] F. Cornelius, „Literatur von und über Hethiter,“ 1992.
- [7] L. Binder, „Anorganisch-chemische-Technologie,“ TU Graz, Graz, 2010.
- [8] S. Holger, „Coswig,“ 06 Mai 2005. [Online]. Available: [http://www.coswig.de/stadtinfo/geologie/body\\_6eisenerz.htm](http://www.coswig.de/stadtinfo/geologie/body_6eisenerz.htm). [Zugriff am 22 August 2014].
- [9] M. Wilkening, „Anorganisch-Chemische Technologie“, Graz: Skriptum, 2013.
- [10] Nichteisenmetallurgie, Leoben, Skriptum, 2012.
- [11] AG der Dillinger Hüttenwerke, „Dillinger,“ [Online]. Available: <http://www.dillinger.de/cdstahlherstellung/cd/screens/htmlstand/b3.html>. [Zugriff

am 22 April 2014].

- [12] „Chemie der Metalle,“ [Online]. Available: [http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/metalle\\_feconi\\_gruppe.html](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/metalle_feconi_gruppe.html). [Zugriff am 15 Juli 2014].
- [13] T. Gerthsen, Chemie für den Maschinenbau: Anorganische Chemie für Werkstoffe und Verfahren, Karlsruhe: Universitätsverlag Karlsruhe, 2006
- [14] D. Wiechoczek, „Prof. Blumes Bildungsserver für Chemie,“ 29 November 2012. [Online]. Available: <http://www.chemieunterricht.de/dc2/kohle/c-boudouard.htm>. [Zugriff am 10 Juni 2014].
- [15] D. Wiechoczek, „Prof. Blumes Bildungsserver für Chemie,“ 14 Juni 2010. [Online]. Available: [http://www.chemieunterricht.de/dc2/mwg/g-feo\\_co.htm](http://www.chemieunterricht.de/dc2/mwg/g-feo_co.htm). [Zugriff am 10 Juni 2014].
- [16] F. Schultmann, Stoffstrombasiertes Produktionsmanagement, Berlin: Erich Schmidt Verlag GmbH & Co, 2003, p. 191.
- [17] P. Paetzold, Chemie- Eine Einführung, Berlin: de Gruyter, 2009.
- [18] T. O. Silotti, „Thermodynamic study of behavior of alkali metals in Blast Furnace,“ Internship Report Montanuniversität Leoben, Leoben, 2011.
- [19] O. Rentz et. al, Integrierter Umweltschutz in der Metallerzeugung: Simulationsgeschützte operative Produktionsplanung zur Optimierung metallurgischer Abfallverwertungsprozesse, Karlsruhe: Universitätsverlag Karlsruhe, 2006
- [20] W. Altpeter et al., „Auswirkungen von Alkalien im Hochofen,“ in *Stahl und Eisen*, 1988

- [21] V. Ritz, Laboruntersuchungen zum Erweichen und Abschmelzen bei der Reduktion von Hochofenmüllerstoffen, Clausthal: TU Clausthal, 1997.
- [22] J. Ebel, M. Westehold, K. Koch, Untersuchungen von kohäsiven Platten aus einem mit Stickstoff abgekühlten Betriebshochofen, Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 139, 1994, pp. 63-68.
- [23] J. Ebel, M. Westehold, K. Koch, Verhalten von Müllerstoffen im Bereich der kohäsiven Zone eines mit Stickstoff abgekühlten Hochofens, Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 139, 1994, pp. 151-156.
- [24] M. Geerdes, H. Toxopeus, C. van der Vliet, Modern Blast Furnace Ironmaking-an Introduction, Amsterdam: IOS Press BV, 2009.
- [25] T. Kon, S. Natsui et al, „Influence of Cohesive Zone Thickness of Gas Flow in Blast Furnace Analyzed by DEM-CFD Model Considering Low Coke Operations,“ WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KG aA, Weinheim, 2013.
- [26] P. F. Nogueira, R. J. Fruehen, „Blast furnace burden softening and melting phenomena: Part I. Pellet bulk interaction observation,“ *Springer Link*, Oktober 2004.
- [27] „Industrial EfficiencyTechnology Database,“ [Online]. Available: <http://ietd.iipnetwork.org/content/corex-process>. [Zugriff am 2 Mai 2014].
- [28] Metals Technologies GmbH, SIEMENS VAI, „SIMETAL Corex technology,“ SIEMENS VAI, 2011.
- [29] A. K. Jonhari, R. K. Galgali, V. N. Misra, Smelting Reduction for Ironmaking, Neu Delhi: Allied Publishers PVT. LTD., 2002

- [30] SIEMENS VAI, „Environmentally safe ironmaking-Finex® is an innovative ironmaking process developed for the production of hot-metal based on the direct use of fine ore and non-coking coal.“ SIEMENS VAI, [Online]. Available: <http://www.industry.siemens.com/verticals/metals-industry/en/metals/ironmaking/finex/pages/home.aspx>. [Zugriff am 05 Mai 2014].
- [31] A. v. Starck, A. Mühlbauer, C. Kramer, Handbook of Thermoprocessing Technologies, Essen: Vulkan-Verlag GmbH, 2005
- [32] T. Seilnacht, „Seilnacht-Hochofenprozess und Stahlherstellung,“ [Online]. Available: <http://www.seilnacht.com/Lexikon/hochofen.html>. [Zugriff am 07 Mai 2014].
- [33] K. Gatterer, „Introduction to Solid State Chemistry,“ TU Graz, Graz, 2013.
- [34] A. Höfler, „Maschinenbau, Physik,“ 22 April 2014. [Online]. Available: <http://www.ahoefer.de/werkstoffkunde/stahl/stahl.php>. [Zugriff am 27 August 2014].
- [35] W. Seidel, Werkstofftechnik, München: C. H. Beck, 2005.
- [36] C. Krellner, *Differenz-Thermoanalyse (DTA)*, Frankfurt: Physikalisches Institut Goethe Universität Frankfurt, 2013.
- [37] M. Patschger, „Thermische Analyse,“ Otto-Schott-Institut für Glaschemie.
- [38] F. Brandt, Brennstoffe und Verbrennungsrechnung, Essen: Vulkan-Verlag, 1999.
- [39] The Art Of Metrology, „Konfokalmikroskop,“ [Online]. Available: <http://www.konfokalmikroskop.de/konfokalmikroskop.aspx>. [Zugriff am 30 Juli

- 2014].
- [40] H. Thomas, „Neuere Methoden in der konfokalen Mikroskopie,“ *Physikalische Blätter* 49, Nr. 6, 1993.
- [41] „univie- Universität Wien,“ [Online]. Available: [http://www.univie.ac.at/mikroskopie/3\\_fluoreszenz/fluoreszenz\\_mikroskop/5c\\_clsm.htm](http://www.univie.ac.at/mikroskopie/3_fluoreszenz/fluoreszenz_mikroskop/5c_clsm.htm). [Zugriff am 30 Juli 2014].
- [42] S. Janka, Entwicklung protonenleitender Werkstoffe und Membranen auf Basis von Lanthan-Wolframat für die Wasserstoffabtrennung aus Gasgemischen, Jülich: Forschungszentrum Jülich GmbH, 2013
- [43] V. Helmuth, Biofilme und funktionale Baustoffoberflächen, Berlin: Beuth Verlag GmbH, 2007
- [44] Wikipedia, „Wikipedia,“ 12 Mai 2014. [Online]. Available: <http://de.wikipedia.org/wiki/Rasterelektronenmikroskop>. [Zugriff am 29 Juli 2014].
- [45] M. Alfeld, „Welt der Physik,“ 10 Juni 2011. [Online]. Available: <http://www.weltderphysik.de/gebiete/atome/synchrotronstrahlung/roentgenfluoreszenzanalyse/roentgenfluoreszenzanalyse/>. [Zugriff am 02 September 2014].
- [46] „Technische Hochschule Nürnberg, Georg Simon Ohm,“ [Online]. Available: <http://www.th-nuernberg.de/seitenbaum/fakultaeten/werkstofftechnik/dienstleistungen/analytik/roentgenfluoreszenz-xrf/page.html>. [Zugriff am 10 September 2014].
- [47] A. Pichler et al, „K1-Met Area 4.2. Interim Report,“ unpublished, 2014.
- [48] „METAL 2014, Brünn,“ 2014. [Online]. Available:

<http://www.metal2014.com/en//>.

- [49] M. Hanel et al, „Characterization of burden material for ironmaking by means of reduction tests with morphological characterization“. *Conference Proceeding, Osaka*.
- [50] R. Erwin, *Anorganische Chemie*, Berlin: Walter de Gruyter, 1994, p. 808.
- [51] Nishimura et al, „Evaluation of Softening, Shrinking and Melting Reduction Behavior of Raw Materials for Blast Furnace,“ *ISIJ International Vol. 51 No. 8*, pp. 1316-1321, 2011.
- [52] Factsage 6.3-Binary System Database, Thermfact and GTT-Technologies, 2013.
- [53] P. Franz, *Metallhüttenkunde*, Berlin: Walter de Gruyter, 1983.
- [54] Verein der Eisenhüttenkunde, *Slag Atlas*, Verlag Stahleisen GmbH.
- [55] . Worch, W. Pompe, W. Schatt, *Werkstoffwissenschaft*, Weinheim: Wiley-VHC Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.
- [56] W. F. van der Vyver, *Evaluation of the REAS test for blast furnace charge materials*, University of Pretoria, 1998.



## 7. Tabellen und Abbildungsverzeichnis

Tabelle 1: Verwendung der Erze mit verschiedenen Korngrößen [5] .....	8
Tabelle 2: Prozessparameter Reduktionsretorte-ISO und HO <sup>[53]</sup> .....	34
Tabelle 3: Ergebnisse chemische Analyse der Eisenträger im Rohzustand .....	36
Tabelle 4: Probenmatrix-Erhitzungsmikroskopie .....	37
Tabelle 5: Erhitzungsmikroskopie-Messparameter .....	38
Tabelle 6: Ergebnisse Erhitzungsmikroskopie, Ar-Atmosphäre .....	40
Tabelle 7: DTA-Messparameter .....	42
Tabelle 8: Probenmatrix-DTA/DSC-Messungen .....	45
Tabelle 9: Literaturwerte der Schmelzpunkte und Phasenumwandlungen .....	50
Tabelle 10: Peakmaxima Stückerze, integrierte Flächenanteile in J/g und $\mu\text{Vs}/\text{mg}$ und Zuordnung der Werte .....	51
Tabelle 11: Peakmaxima Pellets, integrierte Flächenanteile in J/g und $\mu\text{Vs}/\text{mg}$ und Zuordnung der Werte .....	52
Tabelle 12: Peakmaxima Pellets, integrierte Flächenanteile in $\mu\text{Vs}/\text{mg}$ und Zuordnung der Werte, 2. Messreihe .....	58
Tabelle 13: EDX-Ergebnisse Na-gesättigte Pellets nach Schmelzvorgang .....	63
Tabelle 14: Schmelzpeakvergleich mit Literaturwerte .....	66
Abbildung 1: Vom Erz zum Stahl [1] .....	5
Abbildung 2: die häufigsten verwendeten Eisenerze [8] .....	8
Abbildung 3: Hochofen [12] .....	11
Abbildung 4: $\text{CO}_2/\text{CO}$ – Gleichgewicht in Abhängigkeit der Temperatur bei Atmosphärendruck [14] .....	13
Abbildung 5: Prozesskreislauf im Hochofenprozess [15] .....	14

Abbildung 6: Alkalienkreislauf im Hochofenprozess [19].....	17
Abbildung 7: FINEX-Prozess [31] .....	22
Abbildung 8: Bravaisgitter-Umwandlung von Eisen .....	23
Abbildung 9: Abkühl- bzw. Aufheizkurve von reinem Eisen [34] .....	23
Abbildung 10: Dilatometerkurve von reinem Eisen [35] .....	24
Abbildung 11: Erhitzungsmikroskop [37] .....	27
Abbildung 12: markante Verformungspunkte einer Probe im Erhitzungsmikroskop .	27
Abbildung 13: schematische Darstellung des Prinzips der-Konfokalmikroskopie [41] .....	28
Abbildung 14: schematische Darstellung des Prinzips der- Rasterelektronenmikroskopie gekoppelt mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie [44].....	30
Abbildung 15: schematische Darstellung RFA [46].....	31
Abbildung 16: Flowsheet, Probenvorbereitung .....	32
Abbildung 17: schematischer Aufbau der Reduktionsretorte [49] .....	34
Abbildung 19: Ergebnisse Erhitzungsmikroskopie Na-gesättigtes Stückerz, ISO .....	39
Abbildung 19: Vergleich der Fließpunkte der EHM-Ergebnisse, Pellets .....	41
Abbildung 20: Vergleich der Fließpunkte der EHM-Ergebnisse, Stückerze .....	41
Abbildung 21: Temperaturkalibrierung mit Kobalt.....	43
Abbildung 22: Vorversuche für DTA-Messungen.....	44
Abbildung 23: Vergleich der DTA-Ergebnisse der limonitischen Stückerze.....	46
Abbildung 24: Vergleich der DSC-Ergebnisse der limonitischen Stückerze .....	47
Abbildung 25: Vergleich der DTA-Ergebnisse der Kalium getränkten Proben .....	48
Abbildung 26: Vergleich der DSC-Ergebnisse der Kalium gesättigten Proben.....	49
Abbildung 27: Phasendiagramm Eisen-Sauerstoff [52] .....	53
Abbildung 28: Phasendiagramm $Al_2O_3/SiO_2/CaO$ [52] .....	54

Abbildung 29: Phasendiagramm FeO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CaO [54].....	55
Abbildung 30: Vergleich der DSC-Ergebnisse der Natrium gesättigten und ungesättigten Pellets, 2. Messreihe.....	56
Abbildung 31: Flowsheet: Probenvorbereitung für die LSKM .....	59
Abbildung 32: Proben Konfokalmikroskopie .....	60
Abbildung 33: LSKM-Bilder 30µm, ungesättigte Stückerze, 1000-1200 °C .....	60
Abbildung 34: LSKM-Bilder 30µm, ungesättigte Stückerze, 1300-1400 °C .....	61
Abbildung 35: LSKM-Bilder 30µm, ungesättigte Stückerze, ~1500°C .....	61
Abbildung 36: REM-Bilder 100µm und 300µm, Na-gesättigte Pellets .....	63
Abbildung 37: REM-Bilder 500µm und 1000µm, Na-gesättigte Pellets .....	63
Abbildung 38: Hochofen, kohäsive Zone [5] .....	68

## 8. Anhang

### Ergebnisse Erhitzungsmikroskopie

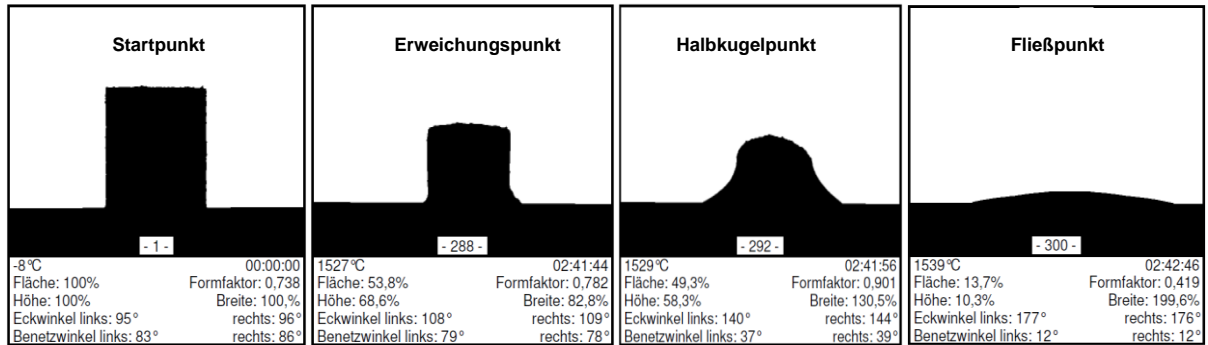


Abbildung 39: Ergebnisse Erhitzungsmikroskopie K-gesättigte Pellets, ISO

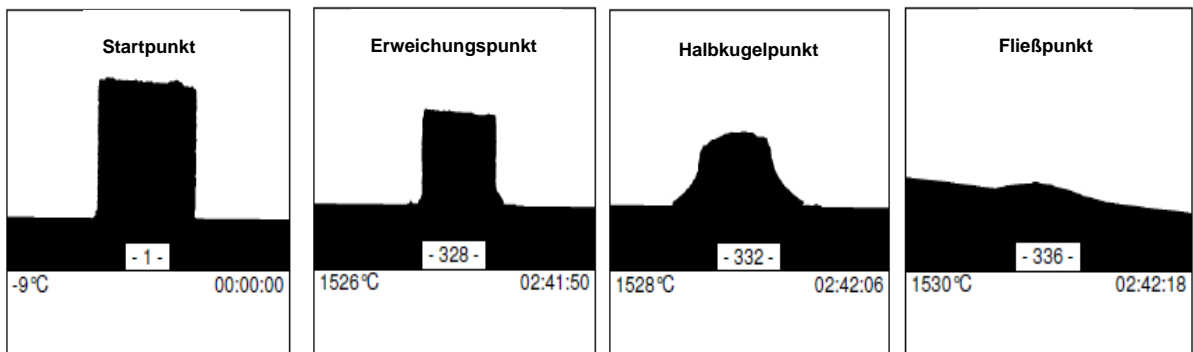


Abbildung 40: Ergebnisse Erhitzungsmikroskopie ungesättigte Stückerze, HO

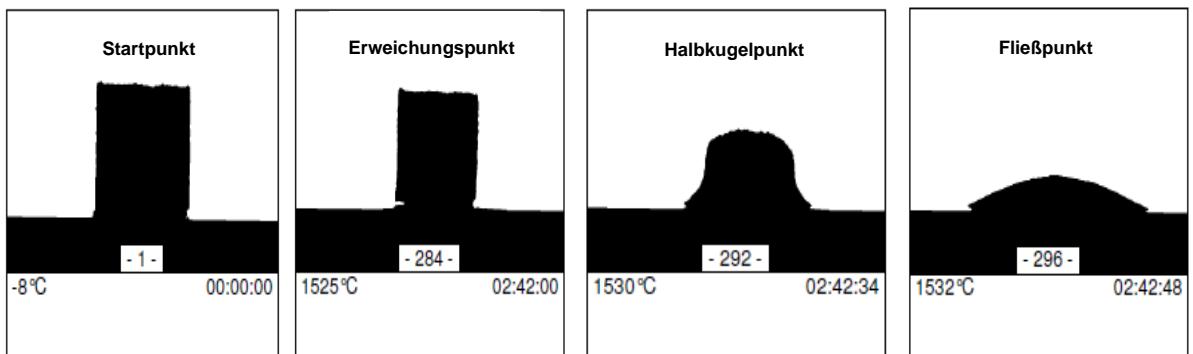


Abbildung 41: Ergebnisse Erhitzungsmikroskopie ungesättigte Pellets, HO

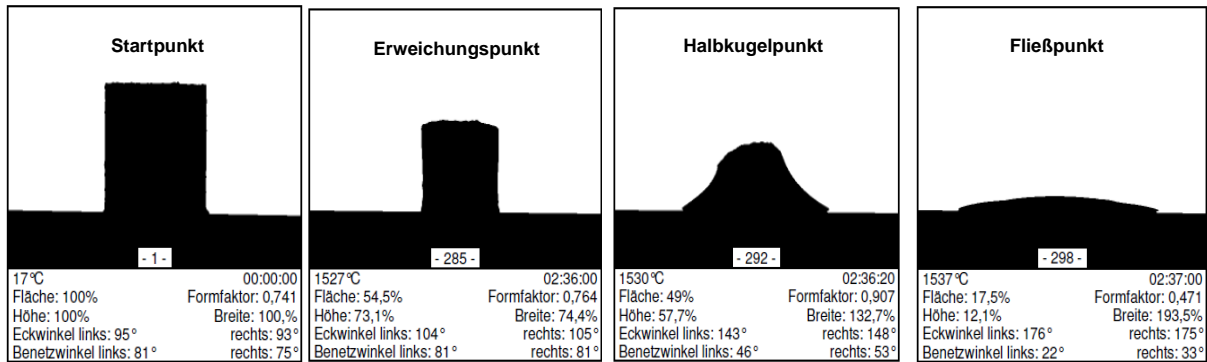


Abbildung 42: Ergebnisse Erhitzungsmikroskopie K-gesättigte Pellets, HO

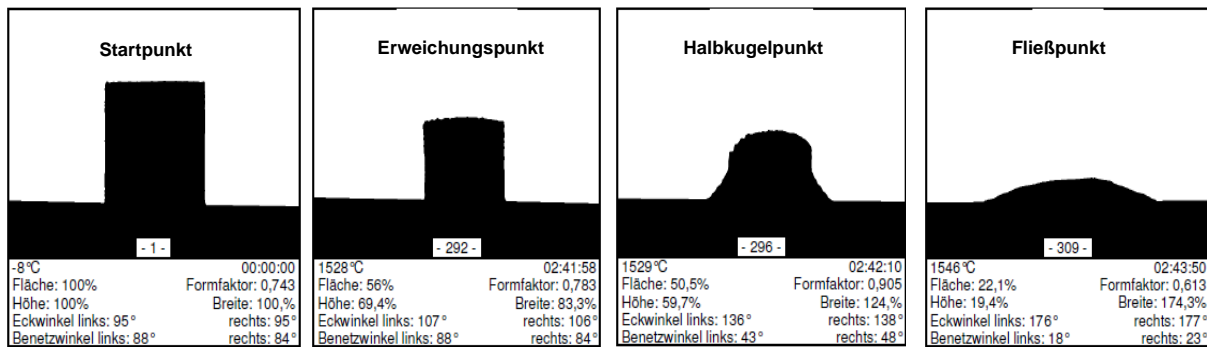


Abbildung 43: Ergebnisse Erhitzungsmikroskopie K-gesättigte Stückerze, HO

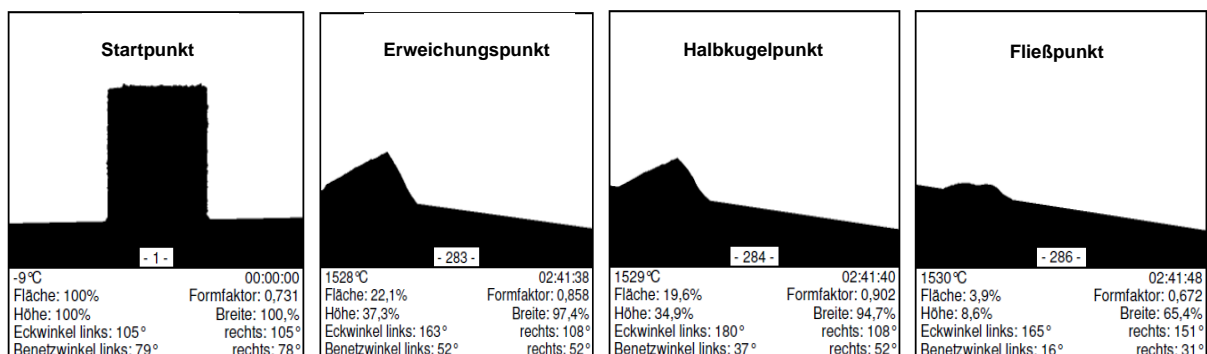


Abbildung 44: Ergebnisse Erhitzungsmikroskopie ungesättigte Stückerze, ISO

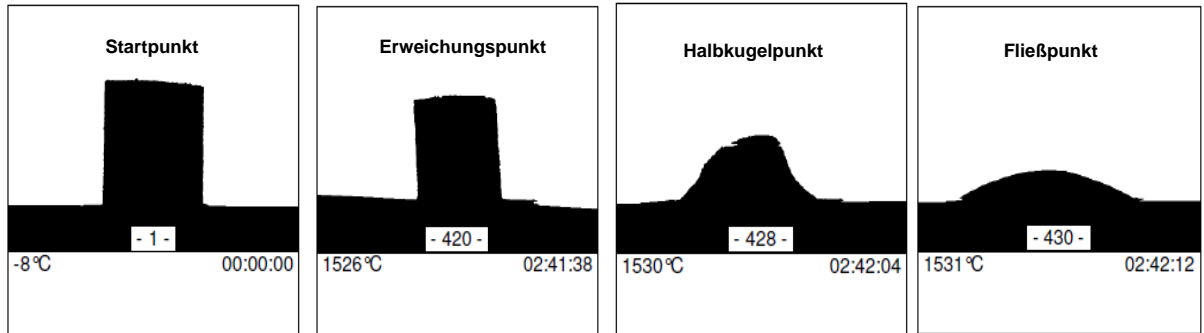


Abbildung 45: Ergebnisse Erhitzungsmikroskopie ungesättigte Pellets, ISO

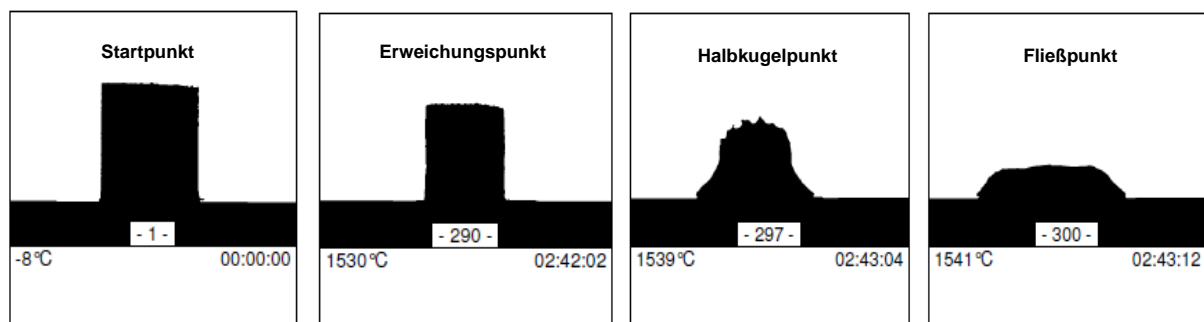


Abbildung 46: Ergebnisse Erhitzungsmikroskopie K-gesättigte Stückerze, ISO

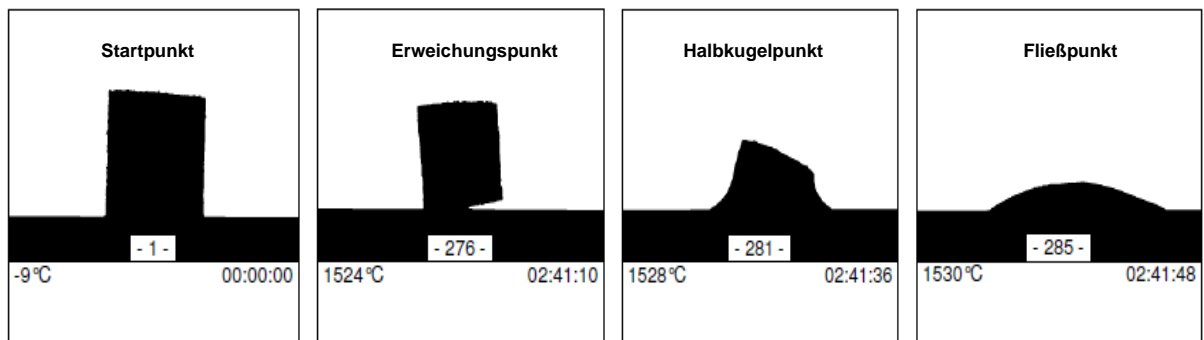
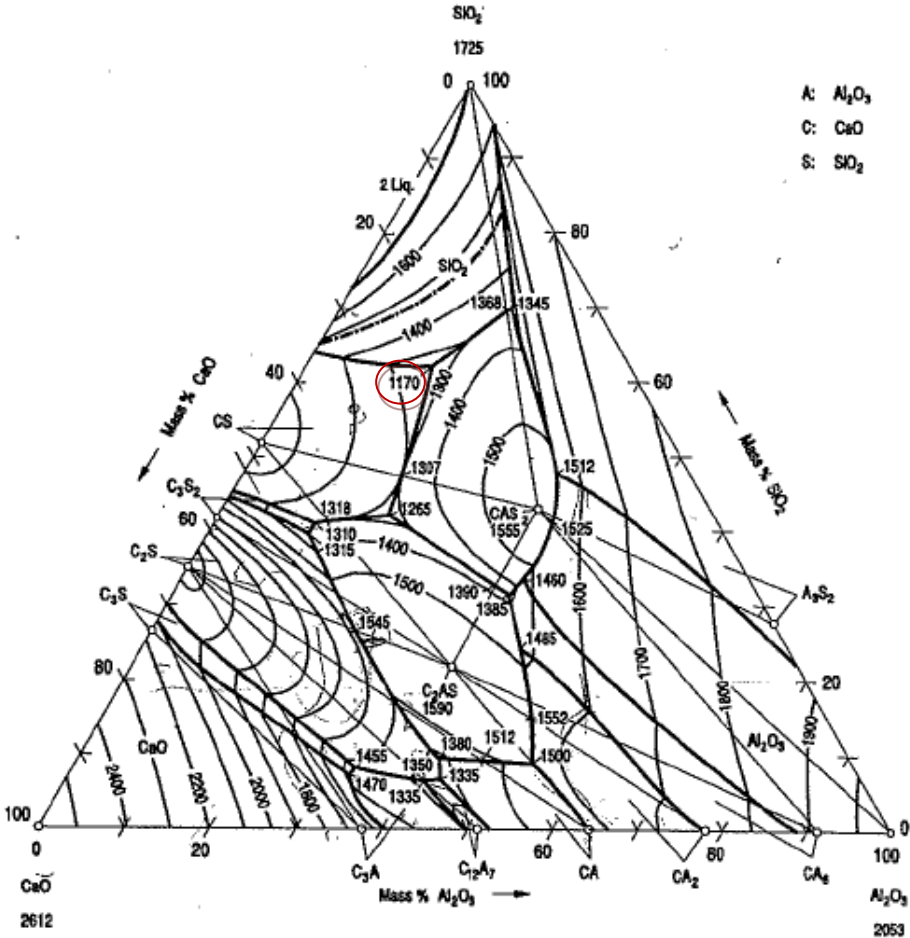
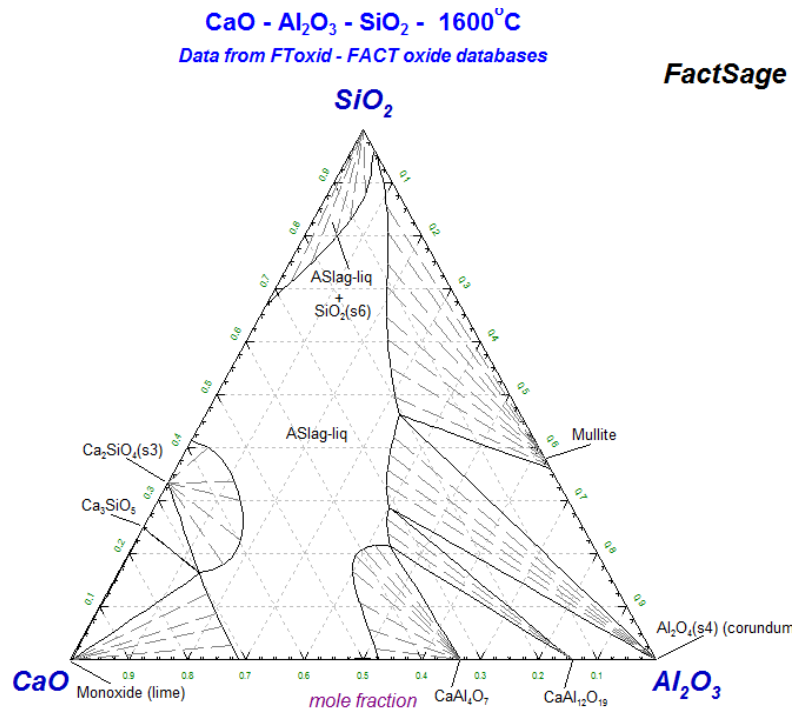
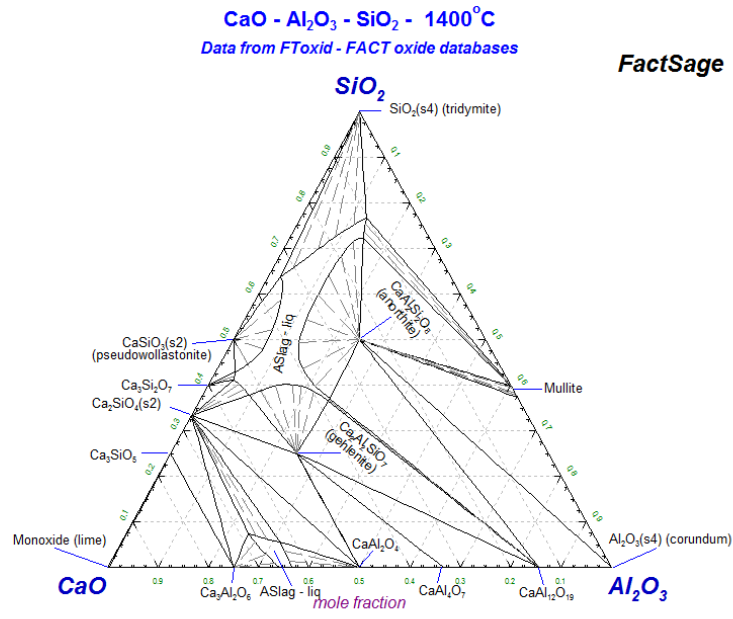


Abbildung 47: Ergebnisse Erhitzungsmikroskopie Na-gesättigte Pellets, ISO

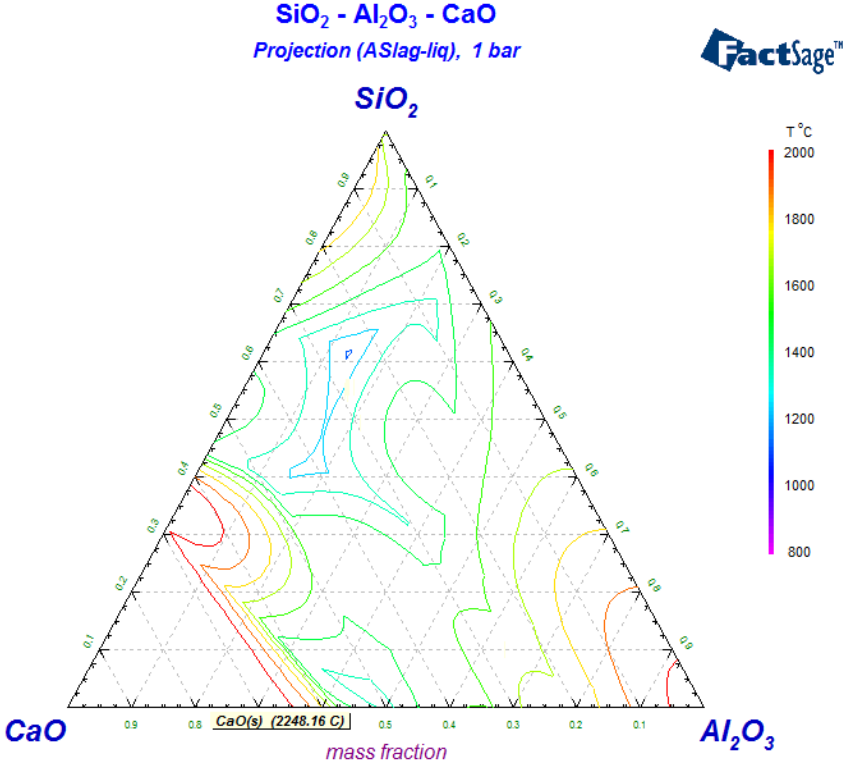
Phasendiagramme



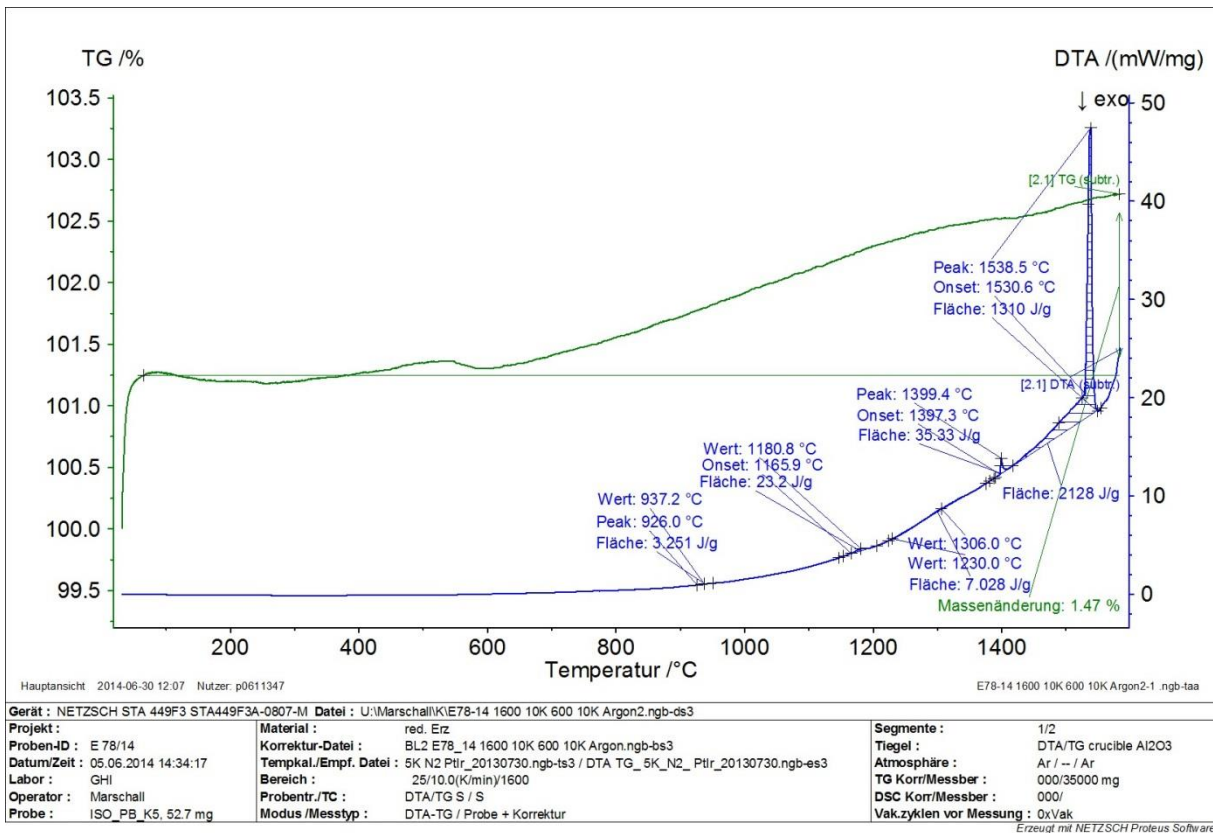
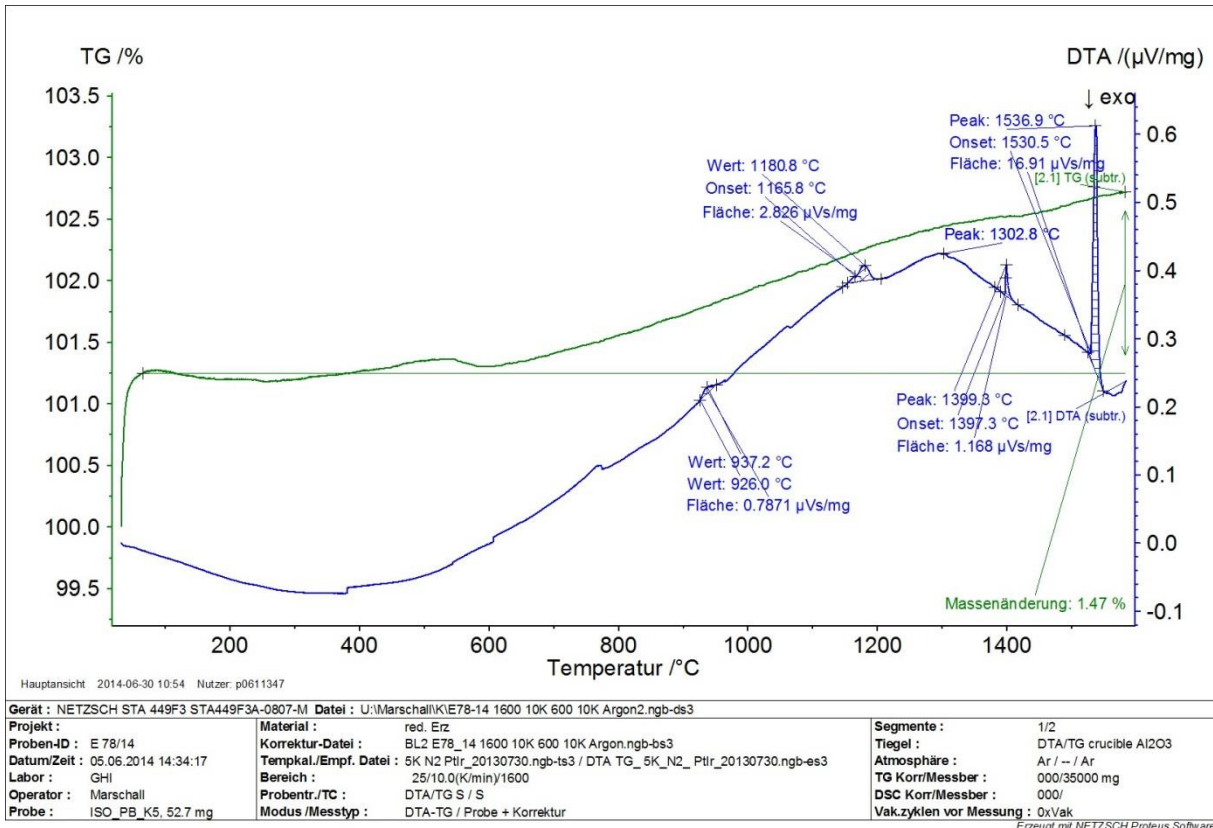
Quelle: [54]

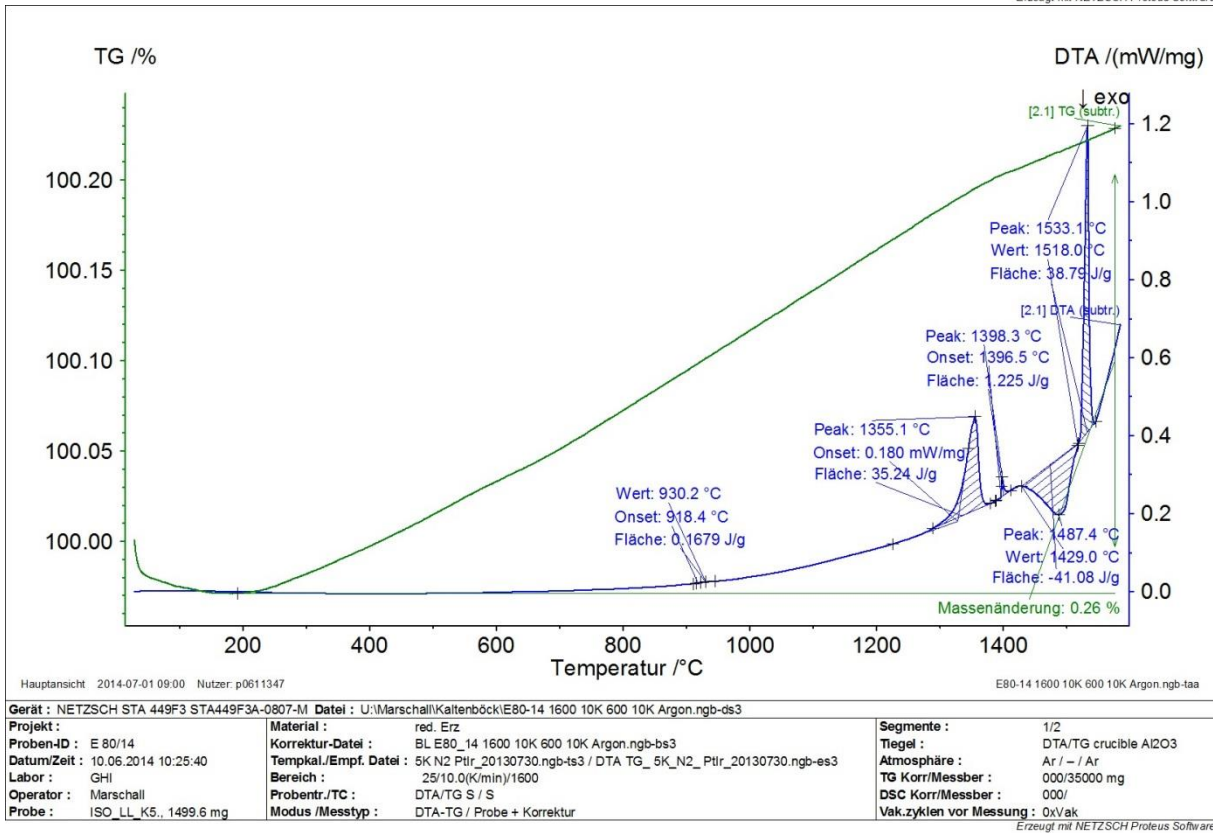
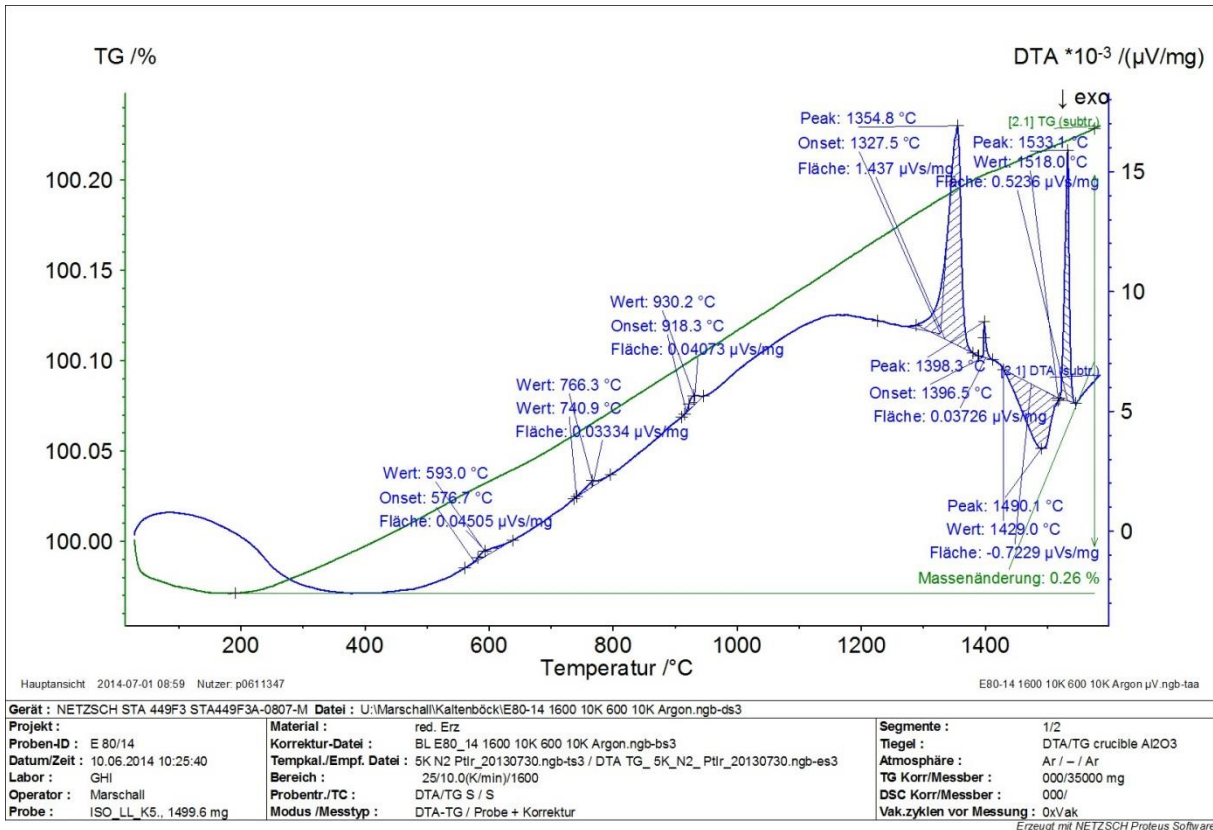






DTA/DSC-Diagramme





# Anhang

