



Doctoral Thesis

Zur Kenntnis der Reduktion von Eisenoxyden mit Wasserstoff und Kohlenmonoxyd

Author(s):

Leibu, Heinz-Joachim

Publication Date:

1948

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000096705> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Zur Kenntnis der Reduktion von Eisenoxyden mit Wasserstoff und Kohlenmonoxyd

Von der

Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

HEINZ-JOACHIM LEIBU

dipl. Ing.-Chem.

aus SCHLESIENGRUBE (Deutschland)

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer

Korreferent: Herr Prof. Dr. E. Brandenberger

VII. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Reduktion von Eisenverbindungen mit strömendem Wasserstoff und Kohlenmonoxyd und teilt sich im wesentlichen in zwei Abschnitte, deren erster sich fast ausschliesslich unter Gegenüberstellung der beiden Reduktionsgase mit dem Verhalten derselben auf den Reduktionsverlauf von Eisen-III-oxyd und dessen Beeinflussung durch physikalische Grössen, wie Korngrösse, Porosität und Herstellungsart des Eisenoxyds, der Strömungsgeschwindigkeit, bzw. Raumgeschwindigkeit der Reduktionsgase und dem Einfluss der Reaktionstemperatur beschäftigt. Der zweite Abschnitt hingegen hat die Untersuchung des Reduktionsverhaltens von Eisen-III-oxyd in Gegenwart anderer Oxyde, speziell von Gangartkomponenten im Hinblick auf die Gasreduktion von armen, z. T. sauren Eisenerzen zur Aufgabe.

1. Der Vergleich der Gleichgewichtsbedingungen von Wasserstoff und Kohlenmonoxyd über Eisen und seinen Oxyden ergibt, dass bei Temperaturen, wie sie für die Gasreduktion praktisch in Betracht kommen, Wasserstoff dem Kohlenmonoxyd als Reduktionsmittel überlegen ist.

Nachteilig wirkt sich bei der technischen Durchführung der Reduktionsprozesse hingegen die negative Wärmetönung bei Verwendung von Wasserstoff gegenüber der positiven Wärmetönung des Kohlenmonoxyds aus.

2. Mit Ausnahme zweier Unstetigkeiten in den Umwandlungspunkten der Eisenmodifikationen nimmt bei beiden Gasen die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zu, wobei Wasserstoff etwa drei- bis viermal schneller reduziert als Kohlenmonoxyd, ein Verhältnis, das sich auf Grund der Gleichgewichtslage der betreffenden Systeme bei Temperaturen unterhalb 800° zugunsten des Kohlenmonoxyds, ohne jedoch in der Reaktionsgeschwindigkeit Wasserstoff zu übertreffen, bei Temperaturen oberhalb 800° zugunsten des Wasserstoffs verschiebt. Somit bildet die erheblich grössere Reaktionsgeschwindigkeit einen wesentlichen Vorteil zur Verwendung des Wasserstoffs als Reduktionsmittel.

3. Obgleich Kohlenmonoxyd unterhalb 800° relativ besser reduziert, lässt sich doch nur mit Wasserstoff ein nützliches Ergebnis erzielen, da Kohlenmonoxyd entsprechend der sogenannten Boudouardschen Reaktion bei tiefen Temperaturen unbeständig ist und in Kohlendioxyd und Kohlenstoff zerfällt, ein Vorgang, der bei diesen Temperaturen zu einem unerwünscht starken Kohlenstoffgehalt im Reduktionsprodukt führt. Auf Grund der Versuchsergebnisse konnte ermittelt werden, dass dieser Vorgang durch reduziertes Eisen katalytisch stark beschleunigt wird.

In der Erzeugung eines völlig kohlenstofffreien Produktes liegt weiterhin ein erheblicher Vorteil und die wirtschaftliche Möglichkeit der Wasserstoffreduktion.

4. Der Einfluss der Korngrösse, Porosität, der Herstellungsart des Eisen-III-oxys sowie der Strömungs-, bzw. Raumgeschwindigkeit der Reduktionsgase auf den Reduktionsverlauf ist für den Vergleich der beiden Gase, wie die Untersuchungen zeigten, von untergeordneter Bedeutung, da Wasserstoff und Kohlenmonoxyd, im Rahmen der drei- bis vierfach grösseren Reaktionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs, ein sehr

ähnliches Verhalten aufweisen, was auch Reduktionsversuche an Fricktaler Erz bestätigten.

5. Als wesentlicher Vorteil wird vielfach die Möglichkeit bezeichnet, mit Wasserstoff Eisenerze entschwefelnd zu reduzieren. Nach vorliegenden Befunden lässt sich wohl aus sulfidischen Eisenerzen Schwefel weitgehend abbauen, bei vorwiegend oxydischen Erzen mit nur geringen Schwefelgehalten verläuft diese Reaktion aber erheblich langsamer als diejenige des konkurrierenden Sauerstoffabbaues, so dass sich praktisch Schwefel — ebenfalls auch Phosphor — aus einem Erz nur in ganz unbedeutendem Umfang mit Wasserstoff abbauen lässt. Gegenüber dem Kohlenmonoxyd erwächst hieraus kein Vorteil für die Wasserstoffreduktion.

6. Die vorliegenden Versuche über den Einfluss von Fremdoxyden auf die Reduktion des Eisen-III-oxys und ihre Auswertung zeigen, dass der Reduktionsverlauf an Ferriten oder ferritähnlichen Komponenten, um die es sich vorwiegend handelt, sich mit Sicherheit nur beurteilen lässt, wenn gleichzeitig mit den chemisch-analytischen Untersuchungen über den Abbau des Eisen-III-oxys eine Kennzeichnung der Ausgangs- und Reduktionsprodukte auf die in ihnen enthaltenen Kristallarten erfolgt. Die röntgenometrische Untersuchung nach dem Pulververfahren hat sich für die Beurteilung der Versuche als geeignet erwiesen.

7. Auf Grund der Verbindung chemisch-analytischer und röntgenographischer Methoden gelang es, eine Reihe im Rahmen der Untersuchungen von Schenck geäusselter Vermutungen über die Ursache der Veränderung des Reduktionsverlaufes von Eisen-III-oxyd in Gegenwart anderer Oxyde erstmals experimentell sicherzustellen und im einzelnen aufzuklären.

8. Grundsätzlich kommt eine wesentliche Beeinflussung des Reduktionsverhaltens des Eisen-III-oxys durch andere Oxyde nur in Betracht, wenn die betreffenden Oxyde mit Eisenoxyd bei hinreichender Feinheit innig miteinander vermischt verwendet wurden, da nur dann die Möglichkeit der Bildung von Mischkristallen oder intermediären Kristallarten innerhalb nützlicher Reaktionszeiten, verglichen mit den Reduktionsperioden, besteht.

9. Die Beeinflussung des Reduktionsverhaltens des Eisen-III-oxys bei Gegenwart anderer Oxyde äussert sich nicht allein in der bereits von Schenck gefundenen Verzögerung des Reduktionsvorganges, sondern überdies darin, dass die Reduktion bei einem gewissen Reduktionsgrad vorzeitig zum Stillstand kommt, ein gewisser Anteil an Eisenoxyd oder Eisenoxydul der Reduktion durch strömende Gase widersteht.

10. Ueberall, wo der Versuch ein derartiges Verhalten bei der Reduktion nachweist, lässt sich an Hand röntgenographischer Untersuchungen eine Bildung von Mischkristallen oder intermediärer Kristallarten (von «Doppeloxyden») bereits vor oder erst im Verlauf der Reduktion feststellen.

Das Auftreten von Mischkristallen oder intermediären Verbindungen bedeutet nicht schlechthin eine vermutliche Verlangsamung der Reduktionsgeschwindigkeit und eine nur noch teilweise Reduzierbarkeit des Eisenoxyd- oder Eisenoxydul-Anteiles. Inwieweit die Bildung von Mischkristallen oder von Verbindungen den Reduktionsverlauf in bezug auf Geschwindigkeit und Ausmass entscheidend beeinflusst, wird erst durch die besonderen konstitutionellen Merkmale der ent-

standenen Mischkristalle oder der neu gebildeten Kristallarten bestimmt. Das Ergebnis der mit den nachstehenden Reduktionsversuchen erfassten Fälle lässt sich zusammenfassen:

a) Praktisch vollständige Reduzierbarkeit der Ferrite, welche wie Calciumferrit $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ als aktive Kationen nur Eisen, die zusätzlichen Kationen (hier Calcium) als inaktive Kationen enthalten. Analoges Verhalten ist zu erwarten bei $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Rb}_2\text{O}$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cs}_2\text{O}$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$ usw.

b) Eine gleichfalls noch leichte und praktisch einigermaßen vollständige Reduzierbarkeit ihres Eisen-III-oxydanteils besitzen Ferrite, bei welchen wie bei Magnesiumferrit $[\text{FeO}_4\text{MgFe}]$, Sauerstoffatome mindestens bevorzugt, teilweise sogar allein an Eisen gebunden sind.

c) Einer Reduktion praktisch unzulänglich sind dagegen:

a) Mischkristalle, welche einen derart geringen Eisenoxyd-, bzw. Eisenoxydul-Anteil aufweisen, dass die (FeO_6) -, eventuell (FeO_4) -Gruppen ihrerseits allseitig durch Sauerstoffoktaeder (eventuell auch Sauerstofftetraeder) der anderen Kationen umgeben werden, so z. B. der eisenarme, aluminiumreiche Mischkristall $(\text{Al, Fe})_2\text{O}_3$ und der ebenfalls eisenarme, magnesiumreiche Mischkristall $(\text{Mg, Fe})\text{O}$.

β) Intermediäre Kristallarten, wie $[\text{SiO}_4\text{Fe}_2]$ (Fayalite) und auch $[\text{FeO}_4\text{Al}_2]$, indem hier jedes Sauerstoffatom sich nicht nur am Aufbau der (FeO_6) -, bzw. (FeO_4) -Gruppen beteiligt, sondern gleichzeitig einer (SiO_4) -, bzw. drei (AlO_4) -Gruppen angehört.

11. Wie z. B. für den Fall des Brownmillerits und seinen strukturellen Beziehungen zu Tricalciumaluminat, stellen, neben der Bedeutung, welche Versuche, wie die hier ausgeführten, für die Kenntnis der Reduktionsvorgänge beanspruchen dürfen, diese zugleich ein Mittel dar, um die konstitutionellen Verhältnisse von Kristallverbindungen zusammen mit der Bestimmung ihrer Kristallstrukturen aufzuklären und verwandtschaftliche Beziehungen unter Kristallarten aufzudecken.

Résumé

Le présent travail est une contribution à l'étude de la réduction des oxydes de fer par l'hydrogène et le monoxyde de carbone.

Nous avons entrepris ce travail en deux étapes: la première consacrée à la détermination des conditions optima de réduction. Dans ce but nous avons étudié l'action des deux gaz cités plus haut sur de l'oxyde de fer pur, oxyde obtenu par différentes méthodes de préparation et sous des formes différentes (gros grain, porosité, etc.). Nous avons surtout étudié l'influence de la vitesse d'écoulement du gaz et de la température sur la marche de la réduction.

La seconde partie de notre travail fut consacrée à l'étude de la réalisation de cette réduction de l'oxyde de fer en présence d'autres oxydes, spécialement des composants de la gangue, des minerais pauvres en oxyde de fer.

Les conclusions sont les suivantes:

1° Aux temps qui entrent en considération, l'hydrogène a une action plus énergique que le monoxyde de carbone. Pratiquement, il est à noter que la réduction

par l'hydrogène est endothermique tandis que celle par le monoxyde de carbone est exothermique. Précisons que l'activité de l'hydrogène est, à 800° environ 3 à 4 fois plus grande que celle du monoxyde de carbone, ce rapport diminuant pour des températures inférieures et augmentant pour des températures supérieures à 800° .

En outre, au-dessous de 800° , la réduction au monoxyde de carbone n'est plus intéressante au point de vue technique, car il se décompose en carbone et en anhydride carbonique. Il devient ainsi impossible d'obtenir un fer exempt de carbone.

2° L'influence des facteurs physiques; gros grain, porosité des grains, modes de préparations, vitesse d'écoulement du gaz, est sensiblement égale pour les deux gaz: donc le rapport d'activité n'est que très peu changé.

3° Souvent on a cru voir un gros avantage à l'usage de l'hydrogène, car on pensait éliminer simultanément le soufre et l'oxygène. Or, notre étude n'a pas confirmé ce fait; au contraire nous avons constaté que l'élimination de l'oxygène est beaucoup plus rapide que celle du soufre: par conséquent, pratiquement l'élimination de ce dernier comme celle d'ailleurs du phosphore devient une opération pour soi et non simultanée.

4° Nous avons constaté que l'influence de la présence d'oxydes étrangers sur la réduction n'est pas seulement déterminée par leur constitution chimique, mais également par leur forme cristalline. Il fut donc nécessaire de déterminer la composition chimique et, par la méthode de *Debye-Scherrer*, la structure cristalline des produits avant et après la réduction.

5° Par l'application simultanée d'analyses chimiques et spectrales (aux rayons X), il fut pour la première fois possible d'obtenir la confirmation des hypothèses exposées par *Schenck*, concernant l'origine des anomalies de la réduction de l'oxyde-III de fer en présence d'oxydes étrangers, sur la base de données expérimentales précises.

6° En fait, la présence d'oxydes étrangers n'exerce une influence sur la réduction que si le minerai utilisé est constitué de certains cristaux mixtes ou, si les cristaux juxtaposés peuvent se transformer en un temps suffisamment court en regard de la durée de la réduction, en certains cristaux mixtes ou espèces cristallines intermédiaires.

7° Cette influence n'est pas comme l'explique *Schenck*, seulement un ralentissement de la vitesse de réduction, mais un arrêt total de la réaction, ensuite de la formation de produits résistants à l'action réductrice du gaz utilisé.

8° L'étude des spectres de rayons X a permis d'établir que chaque fois que la réaction fut influencée par la présence d'oxydes, ceux-ci étaient présents sous forme de cristaux mixtes ou de composés intermédiaire dans le produit de départ ou s'étaient formés pendant la réaction.

Mais en examinant de plus près le résultat obtenu, nous avons établi que seule la présence ou la formation de certains cristaux mixtes ou de composés intermédiaires bien déterminables influençait la réaction. Nous avons pu préciser les points suivants:

a) on obtient pratiquement une réduction totale des ferrites ne contenant, comme par exemple le ferrite de calcium $2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, que le fer comme cation

actif, tandis que les autres dans l'exemple cité, le calcium, sont sous forme inactive. Un comportement analogue est à prévoir pour $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Rb}_2\text{O}$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cs}_2\text{O}$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$, etc.;

b) la réduction sera également presque complète et même relativement facile à obtenir avec des ferrites dont l'oxygène est surtout ou même uniquement lié au fer, comme par exemple pour $[\text{FeO}_4\text{MgFe}]$;

c) par contre, la réduction sera pratiquement bloquée par la présence:

a) de cristaux mixtes contenant de l'oxyde ou oxydure de fer en quantités si minimes que les groupes (FeO_6) éventuellement (FeO_4) sont de toutes parts entourés par des octaèdres ou tétraèdres d'oxydes de cations étrangers; par exemple les cristaux mixtes, pauvres en fer, riches en aluminium, répondant à la

formule $(\text{Al, Fe})_2\text{O}_3$, ou ceux, également pauvres en fer et riches en magnésium $(\text{Mg, Fe})\text{O}$.

β) de cristaux intermédiaires, comme $[\text{SiO}_4\text{Fe}_2]$ (Fayalite) ou $[\text{FeO}_4\text{Al}_2]$ dans lesquels chaque atome d'oxygène n'est pas seulement constituant de groupes (FeO_6) ou (FeO_4) , mais appartient simultanément à un groupe (SiO_4) ou à trois groupes (AlO_6) .

9° La nouvelle méthode utilisée au cours de ce travail n'est pas seulement importante par le fait qu'elle nous permet d'expliquer la marche de la réduction étudiée, mais elle peut être généralement appliquée pour déterminer et expliquer l'influence de la structure cristalline sur le comportement de composés cristallisés puis de découvrir les analogies de comportement basées sur la constitution des cristaux, par exemple entre Brownmillerite et $3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.