

# APPLICATION NOTE

## Metalle – Simultane Thermische Analyse (STA)

### Thermogravimetrie trifft Wasserstoff (Teil 1): Reduktion von Eisenoxid bei unterschiedlichen Temperaturen

Martin Rosenschon, Customer Training, Dr. Dmitry Sergeev und Dr. Jan Hanss, Applications Laboratory

#### Einleitung

Eisen und seine Legierungen bilden die wirtschaftlich bedeutendste Gruppe metallischer Werkstoffe [1]. Nach der Aufbereitung bzw. Reinigung des Eisenerzes wird das gewonnene Eisenoxid in Hochöfen bei Temperaturen bis zu 2000 °C [2] zu Roheisen reduziert. Hierbei handelt es sich üblicherweise um einen CO<sub>2</sub>-emissionsreichen Prozess. Im Vergleich zur klassischen Reduktion mit Koks entsteht bei einer wasserstoffbasierten Reduktion kein CO<sub>2</sub>, sondern Wasser bzw. Wasserdampf als Nebenprodukt. Eine zunehmende Zahl von Forschungs- und Entwicklungsinitiativen konzentriert sich auf den Übergang von der herkömmlichen kohlenstoffbasierten Eisenreduktion in Hochöfen zu wasserstoffbasierten Alternativen. Während die Verwendung von Erdgas in direkten Reduktionsprozessen oft als Zwischenlösung betrachtet wird, stellt der Einsatz von grünem Wasserstoff einen nachhaltigeren langfristigen Ansatz mit einem deutlich größeren Potenzial zur CO<sub>2</sub>-Emissionsreduzierung dar [3-5].

Ein weiterer Grund für das wachsende Interesse ist das Entstehen neuer Forschungsfelder im Zusammenhang mit der Reduktion von Eisenoxid – etwa die Nutzung von Eisen als Sauerstoff- und/oder Energiespeicher. Die Fähigkeit von Eisen und Eisenoxid, thermochemisch reduziert und anschließend wieder oxidiert zu werden, steht im Mittelpunkt zahlreicher innovativer Anwendungen [6].

Deshalb hat die Zahl der Anwendungsbeispiele für thermische Analysen unter Wasserstoffatmosphäre in den letzten Jahren deutlich zugenommen und in dieser Application Note möchten wir die mögliche qualitative und quantitative thermogravimetrische Analyse demonstrieren.

#### Reduktion von Eisenoxiden unter Wasserstoffatmosphäre

Der Ausgangsstoff für die Herstellung von Roheisen ist Eisenerz, das neben Gesteinsmaterial und Eisenkarbonaten hauptsächlich aus Eisenoxiden besteht. Ausgehend vom Eisen(III)-oxid (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), auch Hämatit genannt, erfolgt die Reduktion mit Wasserstoff H<sub>2</sub> in mehreren temperaturabhängigen Stufen. Tabelle 1 zeigt einen Überblick über die Reduktionsstufen nach Spreitzer und Schenk [3] und Fradet et. al. [4] mit den jeweiligen prozentualen Massenverlusten bezogen auf Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Diese Stufen wurden auf Basis von Phasendiagramme (unter Gleichgewichtszustand) von Fe-O aus der FTOxid Datenbank in FactSage Software berechnet [3]. Laut dieses Phasendiagramms ist die Wüstit Phase (Fe<sub>(1-x)</sub>O) nur bei Temperaturen über 570 °C stabil. Deswegen kann die Reduktion von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unterhalb dieser Temperatur durch zwei Stufen repräsentiert werden (Reaktion 1 und 1a in Tabelle 1): In der ersten Stufe bildet sich Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) aus Hämatit (Reaktion 1); anschließend kann Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> direkt zu Fe reduzieren (Reaktion 1a). Bei Temperaturen über 570 °C kann sich FeO (Wüstit-Phase) bilden, welches

**Tabelle 1** Reduktionsstufen von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu Reineisen in Wasserstoffatmosphäre nach Spreitzer und Schenk [3]

| Stufe und Temperaturbereich | Reaktion                                                                                      | Theoretischer Massenverlust in Bezug auf Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| 1                           | $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ | 3,3 %                                                                   |
| 2a (>570 °C)                | $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow 3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$             | 6,7 %                                                                   |
| 2b (<570 °C)                | $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \rightarrow 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$            | 26,7 %                                                                  |
| 3 (>570 °C)                 | $\text{FeO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$                          | 20,0 %                                                                  |

## APPLICATIONNOTE Thermogravimetrie trifft Wasserstoff (Teil 1): Reduktion von Eisenoxid bei unterschiedlichen Temperaturen

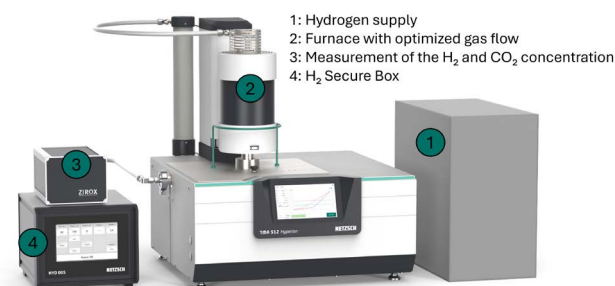
schließlich zu Reineisen (Fe) reduziert wird (Reaktionen 2b und 3). In jeder Reaktionsstufe entsteht Wasser ( $H_2O$ ) als Nebenprodukt, was zu einem charakteristischen Massenverlust führt. Insgesamt kann der theoretische Massenverlust ausgehend von reinem  $Fe_2O_3$  etwa 30 % betragen.

### Methodik

In dieser Application Note wird die Reduktion von  $Fe_2O_3$ -Pulver in einem simultanen thermischen Analysator (NETZSCH STA) unter wasserstoffhaltiger Atmosphäre bei unterschiedlichen konstanten Temperaturen untersucht. Es kommen ein Thermogravimetrie-Probenhalter sowie Aluminiumoxidtiegel mit einem Volumen von 85  $\mu l$  zum Einsatz. Die Probenmasse beträgt jeweils  $30 \pm 0,5$  mg. Um mögliche Verunreinigungen zu entfernen, werden die Proben am Anfang unter Stickstoffatmosphäre bis zu 600 °C erhitzt. Anschließend wird das  $Fe_2O_3$ -Pulver bei verschiedenen Isothermen (390 °C, 700 °C und 1000 °C) in einer Atmosphäre mit 4 % Wasserstoff  $H_2$  und 96 % Stickstoff  $N_2$  gehalten, bis der Reduktionsprozess beendet ist.

### $H_2$ Secure-System

Während der Messung sorgt das für STA verfügbare NETZSCH  $H_2$ Secure-System (Abbildung 1) für einen sicheren Betrieb selbst bei Wasserstoffatmosphären von bis zu 100 %. Das System umfasst eine zentrale

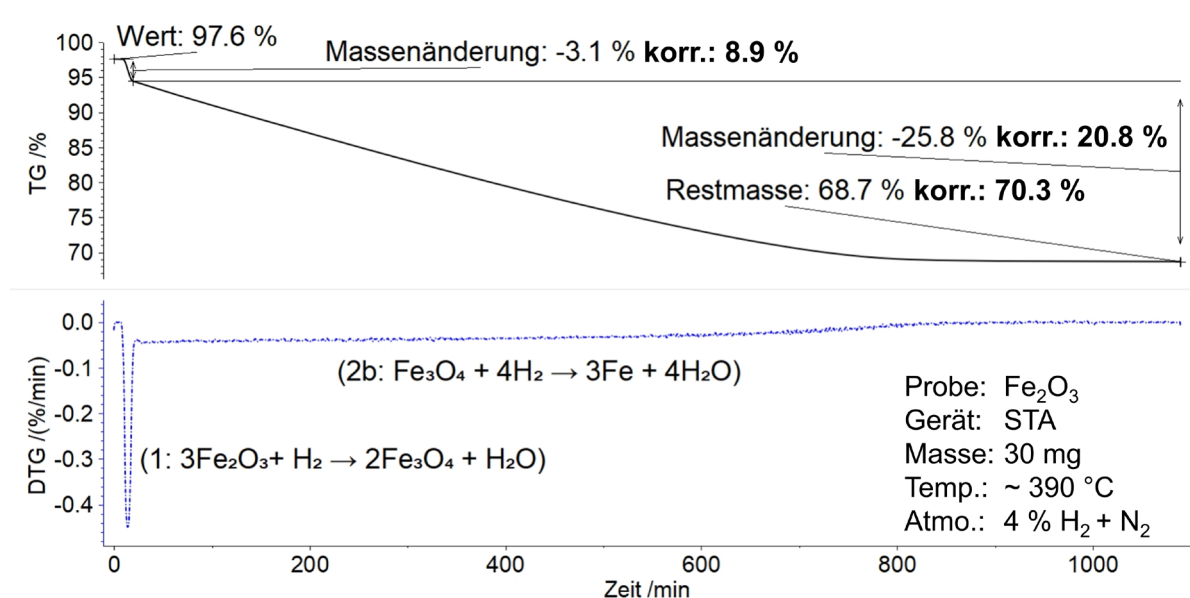


2  $H_2$ Secure system für STA

Steuerungseinheit zur präzisen Echtzeitüberwachung der  $H_2$ - und  $O_2$ -Konzentrationen. Bei Störungen aktiviert sich automatisch ein Sicherheitsmechanismus, der Wasserstoff durch Inertgas verdrängt. Ein optimierter Gasfluss sorgt zudem für eine gleichmäßige Verteilung der Gasatmosphäre über die Probe. Zusätzlich überwacht ein interner Drucksensor die Überdruckgrenzen im Ofen und Messraum, was die frühzeitige Erkennung von Leckagen ermöglicht und so die Sicherheit sowie Systemintegrität erhöht.

### Experimentelle Ergebnisse

Abbildung 2 zeigt das Messergebnis des  $Fe_2O_3$ -Pulvers unter einer 4 %-Wasserstoffatmosphäre bei isothermen Bedingungen von 390 °C. Im oberen Teil des Diagramms ist der prozentuale Massenverlust dargestellt, während der untere Teil das DTG-Signal zeigt, welches die Massenverlustrate widerspiegelt.



2 Thermogravimetrische Messung der Reduktion von  $Fe_2O_3$  unter 4 % Wasserstoffatmosphäre bei 390 °C: Massenänderung TG-Signal (oben, schwarz) und DTG (unten, blau)

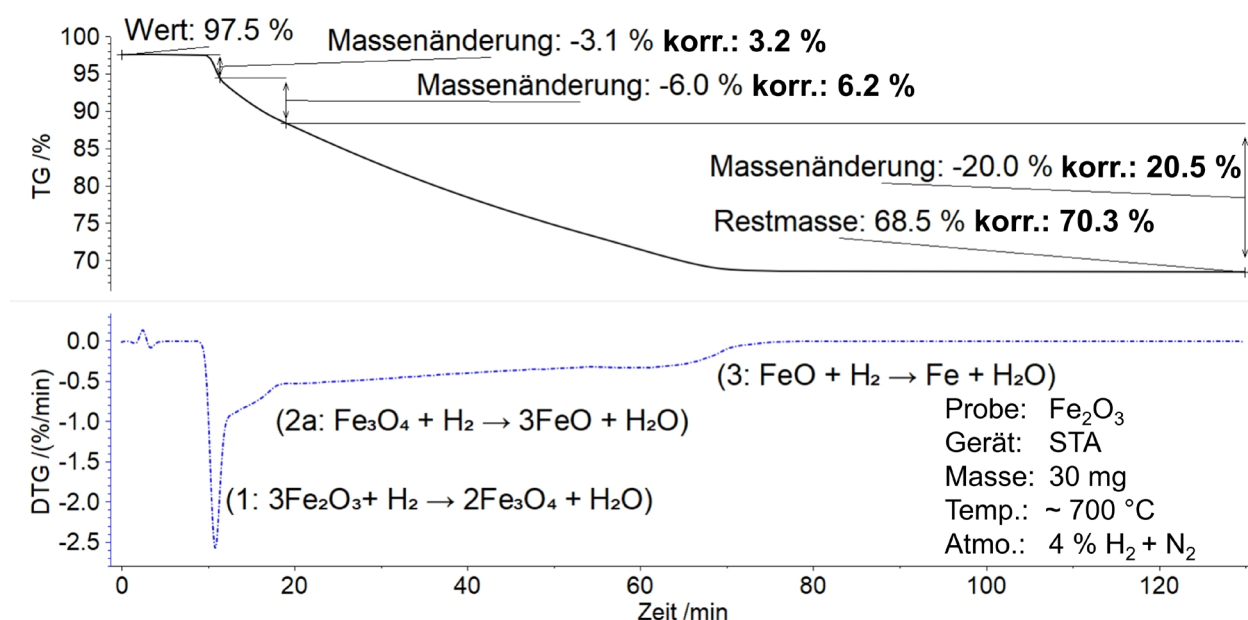
## APPLICATIONNOTE Thermogravimetrie trifft Wasserstoff (Teil 1): Reduktion von Eisenoxid bei unterschiedlichen Temperaturen

Aus dem Anfangswert des Massensignals von 97,6 % lässt sich erkennen, dass die Probe bereits, während der – hier nicht dargestellten – vorherigen Aufheizung unter inerter Atmosphäre etwa 2,4 % ihrer Masse verloren hat. Dieser Massenverlust ist auf die thermische Zersetzung von Eisencarbonaten und Hydroxiden oder andere Verunreinigungen, wie adsorbiertes Wasser, zurückzuführen. Ein vergleichbarer Massenverlust wurde bei allen untersuchten Proben beobachtet. In den folgenden Diagrammen wurden die dargestellten Massenverluste entsprechend korrigiert.

Bei einer Temperatur von 390 °C zeigen sich im Thermogramm zwei voneinander abgrenzbare Massenverluststufen, die den in Tabelle 1 aufgeführten Reduktionsschritten entsprechen. In einem ersten Schritt erfolgt die Umwandlung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Magnetit). Der experimentell ermittelte Massenverlust beträgt 3,2 % und liegt damit in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert von 3,3 %. Da die Zwischenphase FeO (Wüstit) unterhalb von 570 °C thermodynamisch nicht stabil ist, erfolgt im weiteren Verlauf eine direkte Reduktion zu Reineisen (Tabelle 1: Reaktion 2a). Der dabei beobachtete Massenverlust von 26,4 % stimmt ebenfalls gut mit dem berechneten theoretischen Wert von 26,7 % überein. Geringfügige Abweichungen können unter anderem auf eine nicht gänzlich reine Ausgangsprobe zurückgeführt werden.

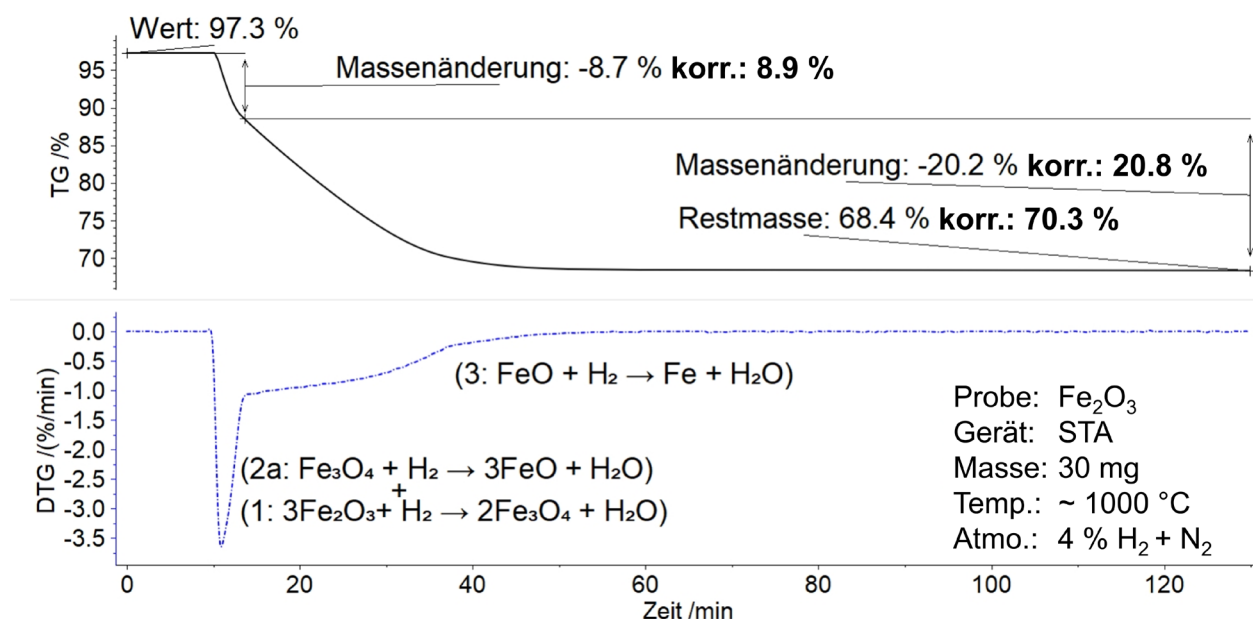
Die vollständige Reduktion des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Pulvers ist nach ca. 800 min abgeschlossen, was durch das Ausbleiben weiterer Massenänderungen im Verlauf des isothermen Haltezeitraums bestätigt wird. Dabei ist zu beachten, dass sich die angegebenen Zeiten auf die spezifischen Messbedingungen des gezeigten Beispiels beziehen und von verschiedenen Faktoren beeinflusst werden – sowohl von den allgemeinen Versuchparametern einschließlich der Einwaage als auch von probenspezifischen Eigenschaften wie der Korngröße des Pulvers.

Wird die isotherme Temperatur auf 700 °C erhöht, verläuft die Reduktion von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  über die Zwischenstufe mit Bildung von FeO-Phase (Wüstit). Wie in Abbildung 3 dargestellt, lassen sich sowohl im TG-Signal als auch im DTG-Signal drei deutlich ausgeprägte Stufen erkennen. Analog zur Messung bei 390 °C bildet sich zunächst Magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , begleitet von einem gemessenen Massenverlust von 3,2 % (theoretischer Wert: 3,3 %). Im weiteren Verlauf entsteht FeO (Wüstit), was mit einem zusätzlichen Massenverlust von 6,2 % einhergeht (theoretischer Wert: 6,7 %). Im abschließenden Schritt reduziert sich FeO schließlich zu reinem Eisen, wobei ein Massenverlust von etwa 20,5 % auftritt (theoretischer Wert: 20,0 %). Die Abweichungen gegenüber den theoretisch erwarteten Werten lassen sich – neben dem nicht vollständig reinen Ausgangsmaterial – auch durch überlappende Reaktionsschritte erklären, welche eine exakte Trennung der Einzeleffekte erschweren. Im Vergleich zur



**3** Thermogravimetrische Messung der Reduktion von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  unter 4 %-Wasserstoffatmosphäre bei 700 °C: Massenänderung TG-Signal (oben) und DTG (unten)

## APPLICATIONNOTE Thermogravimetrie trifft Wasserstoff (Teil 1): Reduktion von Eisenoxid bei unterschiedlichen Temperaturen



4 Thermogravimetrische Messung der Reduktion von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  unter 4 % Wasserstoffatmosphäre bei 1000 °C: Massenänderung TG-Signal (oben) und DTG (unten)

Messung bei 390 °C, die rund 800 Minuten für die vollständige Reduktion benötigte, ist der Prozess bei 700 °C bereits nach etwa 80 Minuten abgeschlossen.

Wird die Reduktion bei 1000 °C durchgeführt, verläuft der Prozess nochmals schneller – wie in Abbildung 4 gezeigt – und ist im gezeigten Messbeispiel bereits nach etwa 50 Minuten abgeschlossen.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen bei 700 °C tritt bei 1000 °C eine ausgeprägte Überlagerung der ersten beiden Reaktionsstufen auf: der Umwandlung von Hämatit zu Magnetit sowie der anschließenden Bildung von Wüstit. Insgesamt wird ein Massenverlust von etwa 8,9 % gemessen (theoretischer Wert: 10,0 %). Eine Trennung der beiden Stufen ist unter diesen Messbedingungen nicht möglich. Im letzten Schritt reduziert sich der gebildete Wüstit zu reinem Eisen, was mit einem Massenverlust von 20,8 % einhergeht (theoretischer Wert: 20,0 %). Bei allen Messungen ist hervorzuheben, dass die verbleibende Restmasse reproduzierbar im Bereich von 70,3 % bis 70,4 % liegt. Dies spricht zum einen für die Homogenität des untersuchten Pulvers und entspricht zum anderen sehr gut dem theoretisch erwarteten vollständigen Masseverlust von 30 %.

### Zusammenfassung

Die Wasserstoffreduktion von Eisenoxid gilt als vielversprechende Alternative zur  $\text{CO}_2$ -intensiven Hochofenroute in der Stahlherstellung. In dieser Application Note wird die Reduktion von Eisen(III)-oxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) in wasserstoffhaltiger Atmosphäre mithilfe der Thermogravimetrie analysiert, um den Einfluss unterschiedlicher isothermer Temperaturen auf den Reaktionsverlauf zu bewerten. Es ermöglicht die Synthese und Analyse von Verbindungen mit unterschiedlichen Oxidationsstufen. Durch eine gezielte Variation der isothermen Reaktionstemperatur können sowohl unterschiedliche Reduktionsverläufe initiiert als auch eine Trennung der einzelnen Phasen ermöglicht werden. Weitere Einflussgrößen, welche untersucht werden können, sind

- $\text{H}_2$ -Konzentration
- Temperaturprofil
- Struktur und Zusammensetzung
- Geometrie und Partikelgröße einer Probe

## APPLICATIONNOTE Thermogravimetrie trifft Wasserstoff (Teil 1): Reduktion von Eisenoxid bei unterschiedlichen Temperaturen

Während der Messung sorgt das für STA verfügbare NETZSCH *H<sub>2</sub>Secure*-System für einen sicheren Betrieb – selbst bei Wasserstoffatmosphären von bis zu 100 %. Die Methode erlaubt eine detaillierte Beobachtung des Massenverlusts während der Reaktion. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass die Temperatur sowohl die einzelnen Umwandlungsstufen als auch die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion sowie die zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen maßgeblich beeinflusst – eine wichtige Grundlage, um den Ablauf industrieller Prozesse besser zu verstehen und gezielt zu optimieren.

### Quellen

- [1] Grundwissen des Ingenieurs. Deutschland, Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG, 2015.
- [2] Roos, Eberhard, and Maile, Karl. Werkstoffkunde für Ingenieure: Grundlagen, Anwendung, Prüfung. Deutschland, Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [3] Spreitzer, Daniel, and Johannes Schenk. "Reduction of iron oxides with hydro-gen—a review." *steel research international* 90.10 (2019): 1900108.
- [4] Fradet, Q., Kurnatowska, M., & Riedel, U. (2023). Thermochemical reduction of iron oxide powders with hydrogen: Review of selected thermal analysis studies. *Thermochimica Acta*, 726, 179552.
- [5] A. Otto, M. Robinius, T. Grube, S. Schiebahn, A. Praktijn, D. Stolten, Power-to-steel: reducing CO<sub>2</sub> through the integration of renewable energy and