

**Charakterisierung umweltneutraler, natürlicher
eisenhaltiger Sauerstoffträger für
Chemical-Looping-Combustion (CLC)-Kraftwerke**

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Alexander Schopf

aus Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr. Hans-Joachim Massonne

Mitberichter: Prof. Dr. Rainer Niewa

Mitprüfer: Prof. Dr.-Ing. Elias Klemm

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Oktober 2018

**Institut für Mineralogie und Kristallchemie
der Universität Stuttgart**

2018

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	II
Abkürzungsverzeichnis.....	IX
Abbildungsverzeichnis.....	XI
Tabellenverzeichnis	XVII
Danksagung.....	XXIII
Zusammenfassung der Dissertationsschrift.....	XXV
Abstract	XXX
1 Einführung	34
2 Aufbau der Dissertationsschrift	39
3 Theoretische Fundierung und Forschungslage	41
3.1 Anthropogene Klimabeeinflussung – Die Rolle der Verstromung fossiler und erneuerbarer Energieträger durch Verbrennung.....	41
3.2 Technische Lösungen zur Reduktion der CO ₂ -Emissionen bei der Energieproduktion mit grundlastfähigen, auf Verbrennung basierenden Anlagen.....	44
3.3 Einführung in das CLC-Verfahren	46
3.4 Stand der Sauerstoffträgerforschung	52
4 Beschreibung der Untersuchungsmethoden.....	57
4.1 Röntgenpulverdiffraktometrie	58
4.2 Röntgenfluoreszenzanalytik	59
4.3 Auflichtmikroskopie.....	61
4.4 Rasterelektronenmikroskopie	62
4.5 Elektronenstrahlmikroanalyse	63
4.6 Kohlenstoff-/Wasser-Analytik.....	64
4.7 Thermogravimetrische Analyse.....	66
4.8 Mikro-Raman-Spektroskopie.....	69
4.9 Versuchskraftwerk des IFK.....	70

5	Gang der Untersuchung und experimentelle Versuchsabfolge	72
5.1	Vorbereitung und mineralogische Untersuchung.....	72
5.1.1	Beschaffung des Probenmaterials für CLC.....	72
5.1.2	Makroskopische Untersuchung des Rohmaterials	72
5.1.3	Mineralogische Untersuchung des Rohmaterials.....	73
5.1.3.1	Quantitative Röntgenfluoreszenzanalyse	73
5.1.3.2	WDS-Punktmessungen mittels Elektronenstrahlmikrosonde.....	75
5.1.4	Aufbereitung der Proben für Vor- und Hauptstudie.....	76
5.1.5	Durchführung der mineralogischen Untersuchungen des aufbereiteten Materials.....	77
5.1.5.1	Kohlenstoff-/Wasser-Analytik	77
5.1.5.2	Röntgenpulverdiffraktometrie	77
5.1.5.3	Streupräparateherstellung der Proben für Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie.....	79
5.1.5.4	Untersuchung der Streupräparate mit dem Rasterelektronenmikroskop	79
5.1.5.5	Dickschliffpräparation der Proben für Untersuchungen mittels Auflichtmikroskopie, Rasterelektronen- und Mikrosondenanalytik.....	80
5.1.5.6	Untersuchung der Dickschliffe mit dem Lichtmikroskop.....	81
5.1.5.7	Untersuchung der Dickschliffe mit dem Rasterelektronenmikroskop	82
5.1.5.8	Untersuchung der Dickschliffe mit dem EDS-System der Elektronenstrahlmikrosonde.....	83
5.2	Untersuchungsschritte der Vorstudie.....	85
5.2.1	Thermogravimetrische Analyse (Aufheizversuche auf 1000 °C bei Luftatmosphäre) ...	85
5.2.2	Einwaage der Probe mit der Feinwaage.....	86
5.2.3	Auswertung der Thermogramme.....	87
5.2.4	Mineralogische Untersuchungen.....	88
5.2.4.1	Untersuchung der erhitzten Proben mittels Röntgenpulverdiffraktometrie – Quantifizierung mit der RIR-Methode	88
5.2.4.2	Untersuchung der Dickschliffe mit dem Lichtmikroskop	89
5.2.4.3	Untersuchung der Dickschliffe mit dem Rasterelektronenmikroskop	89
5.2.4.4	Untersuchung der Dickschliffe mit dem EDS-System der Elektronenstrahlmikrosonde.....	89
5.3	Untersuchungsschritte der Hauptstudie.....	90
5.3.1	Thermogravimetrische Analyse – (900 °C unter Normaldruck und Luftatmosphäre im Wechsel mit Methan).....	90
5.3.2	Schnelles Abkühlen der Probe	93
5.3.3	Einwaage der Probe mit der Feinwaage.....	93
5.3.4	Auswertung der Thermogramme.....	94
5.3.5	Mineralogische Untersuchung.....	95
5.3.5.1	Röntgenpulverdiffraktometrische Analyse der Proben – Quantifizierung der Mineralphasengehalte	95

5.3.5.2	Untersuchung von Streupräparaten mit dem Rasterelektronenmikroskop.....	95
5.3.5.3	Präparation von Streupräparaten für die Mikro-Raman-Spektroskopie.....	95
5.3.5.4	Untersuchung der Streupräparate mit dem Ramanmikroskop	96
5.3.5.5	Untersuchung der Dickschliffe mit dem Lichtmikroskop.....	96
5.3.5.6	Untersuchung der Dickschliffe mit dem Rasterelektronenmikroskop	96
5.3.5.7	Untersuchung der Dickschliffe mit dem WDS- und dem EDS-System der Elektronenstrahlmikrosonde.....	96
5.4	Untersuchungsschritte der Vergleichsstudie unter Kraftwerksbedingungen	99
6	Chemische Zusammensetzung, Mineralgehalt und Klassierung des Untersuchungsmaterials	100
6.1	Herkunft des Probenmaterials.....	100
6.2	Vorläufige Materialauswahl.....	102
6.3	Zwischenergebnisse der makroskopischen Untersuchung des Rohmaterials	104
6.4	Elementzusammensetzung der Proben.....	105
6.4.1	Verteilung CLC-aktiver Komponenten	106
6.4.2	Verteilung CLC-inaktiver Komponenten.....	106
6.4.3	Verteilung toxischer Elemente.....	108
6.4.4	Zwischenergebnisse nach der Elementaranalyse.....	109
6.5	Zwischenergebnisse nach der Probenaufbereitung.....	114
6.6	Zwischenergebnisse nach der Kohlenstoff-/Wasser-Analytik.....	115
6.7	Klassifizierung und Klassierung der Proben mit Korndurchmessern von 125-250 µm mittels Röntgenpulverdiffraktometrie	117
6.8	Zwischenergebnis der Röntgenpulverdiffraktometrie: Auswirkungen der Probenaufbereitung auf die Zusammensetzung der aufbereiteten Proben – Vergleich der Proben mit Korngrößen < 125 bis 250 µm und ≥ 250 µm.....	121
6.9	Zwischenergebnis infolge der mineralogischen Analyse	123
6.9.1	Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie am Streupräparat	123
6.9.1.1	Aufbereitete Rohproben der Magnetit-dominierten Eisenerze im Streupräparat.....	123
6.9.1.2	Aufbereitete Rohproben der Hämatit-dominierten Eisenerze im Streupräparat.....	124
6.9.1.3	Aufbereitete Rohproben der Nebengestein-dominierten Eisenerze im Streupräparat	126
6.9.1.4	Aufbereitete Rohproben der Ilmenit-dominierten Eisenerze im Streupräparat.....	126
6.9.2	Ergebnisse der Auflicht- und Rasterelektronenmikroskopie und der EDS-Messungen mittels Elektronenstrahlmikrosonde am Dickschliff verglichen mit den quantifizierten Mineralphasenverhältnissen aus der RIR-Methode mittels XRD.....	127
6.9.2.1	Aufbereitete Rohproben der Magnetit-dominierten Eisenerze im Dickschliff.....	127
6.9.2.2	Aufbereitete Rohproben der Hämatit-dominierten Eisenerze im Dickschliff.....	131
6.9.2.3	Aufbereitete Rohproben der Nebengestein-dominierten Eisenerze im Dickschliff.....	137

6.9.2.4	Aufbereitete Rohproben der Ilmenit-dominierten Eisenerze im Dickschliff.....	139
6.10	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse der Charakterisierung und Auswahl der Proben für die anschließende Vorstudie	141
6.10.1	Magnetit-dominierte Eisenerze	142
6.10.2	Hämatit-dominierte Eisenerze	145
6.10.3	Nebengestein-dominierte Eisenerze.....	149
6.10.4	Ilmenit-dominierte Eisenerze.....	151
7	Ergebnisse der Vorstudie.....	154
7.1	Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse.....	154
7.1.1	Auswertung der Thermogramme.....	154
7.1.2	Reaktivität der Proben beim langsamen Abkühlvorgang auf Raumtemperatur	159
7.2	Ergebnisse der mineralogischen Analyse	161
7.2.1	Gewichtsveränderungen der erhitzten ggü. den aufbereiteten Rohproben.....	161
7.2.2	Untersuchung der Veränderung der Mineralgehalte der erhitzten ggü. den aufbereiteten Rohproben mittels Röntgenpulverdiffraktometrie	163
7.2.3	Weitere Eingrenzung der Probenauswahl aufgrund hoher Redundanz der Mineralgehalte.....	166
7.2.4	Ergebnisse der Auflicht- und Rasterelektronenmikroskopie und der EDS-Messungen mittels Elektronenstrahlmikrosonde zur Bestimmung der Veränderung in Textur und Mineralbestand der erhitzten ggü. den aufbereiteten Rohproben am Dickschliff verglichen mit den quantifizierten Mineralphasenverhältnissen aus der RIR-Methode mittels XRD	167
7.2.4.1	Magnetit-dominierte Eisenerze nach dem Erhitzen auf 1000 °C in der TGA im Dickschliff.....	168
7.2.4.2	Hämatit-dominierte Eisenerze nach dem Erhitzen auf 1000 °C in der TGA im Dickschliff.....	172
7.2.4.3	Nebengestein-dominierte Eisenerze nach dem Erhitzen auf 1000 °C in der TGA im Dickschliff.....	176
7.2.4.4	Ilmenit-dominierte Eisenerze nach dem Erhitzen auf 1000 °C in der TGA im Dickschliff.....	179
7.3	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse der Vorstudie	181
7.3.1	Magnetit-dominierte Eisenerze	181
7.3.2	Hämatit-dominierte Eisenerze	187
7.3.3	Nebengestein-dominierte Eisenerze.....	191
7.3.4	Ilmenit-dominierte Eisenerze.....	193

8	Ergebnisse der Hauptstudie	197
8.1	Aufzeichnungen der TGA und Vergleich mit den errechneten Maximalwerten für den Sauerstofftransport zwischen den Reaktoren.....	197
8.2	Reaktivität der Proben beim schnellen Abkühlvorgang auf Raumtemperatur.....	225
8.3	Ergebnisse der mineralogischen Analyse.....	226
8.3.1	Vergleich der Gewichtsveränderungen der reduzierten bzw. oxidierten Proben mit den aufbereiteten Rohproben.....	226
8.3.2	Vergleich zwischen den Mineralgehalten der reduzierten bzw. oxidierten Proben der Hauptstudie mit den aufbereiteten Rohproben und den Proben der Vorstudie mittels Röntgenpulverdiffraktometrie.....	228
8.3.3	Veränderungen der Kornoberflächen der reduzierten bzw. oxidierten Proben im Vergleich mit den aufbereiteten Rohproben mittels Rasterelektronenmikroskopie am Streupräparat.....	240
8.3.3.1	Magnetiterz, Maphopha (RSA) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Streupräparat.....	240
8.3.3.2	Magnetiterz, Thàch Khê (SGA) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Streupräparat.....	242
8.3.3.3	Magnetiterz, Afrika (DH) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Streupräparat.....	244
8.3.3.4	Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK) nach 0,0, 0,5, 1,0 und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Streupräparat.....	246
8.3.3.5	Hämatiterz, Baffinland (SGA) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Streupräparat.....	247
8.3.3.6	Hämatiterz, Sishen (TK) nach 0,0, 0,5, 1,0 und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Streupräparat.....	249
8.3.3.7	Roter Glaskopf, Toulkine (IMI) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Streupräparat.....	250
8.3.3.8	MIOX ME400, Waldenstein (KMI) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Streupräparat.....	252
8.3.3.9	Hämatiterz, Norwegen (DH) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Streupräparat.....	254
8.3.3.10	Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Streupräparat.....	256
8.3.3.11	Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA) nach 0,0, 0,5, und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Streupräparat.....	258
8.3.3.12	Ilmeniterz, Capel (IFK) nach 0,0, 0,5, 1,0, 2,5 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Streupräparat.....	259
8.3.4	Veränderungen der Mineralphasen an den Kornoberflächen der reduzierten bzw. oxidierten Proben mit den aufbereiteten Rohproben mittels Mikro-Raman-Spektroskopie am Streupräparat.....	261
8.3.4.1	Magnetit-dominierte Eisenerze nach 0,0 bis 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Streupräparat.....	261

8.3.4.2	Hämatit-dominierte Eisenerze nach 0,0 bis 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Streupräparat.....	262
8.3.4.3	Nebengestein-dominierte Eisenerze nach 0,0 bis 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Streupräparat.....	263
8.3.4.4	Ilmenit-dominierte Eisenerze nach 0,0 bis 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Streupräparat.....	265
8.3.5	Ergebnisse der Auflicht- und Rasterelektronenmikroskopie, der EDS-Messungen mittels Elektronenstrahlmikrosonde und mit deren WDS-System erstellten WDS-Elementverteilungskarten zur Bestimmung der Veränderung in Textur und Mineralbestand der reduzierten bzw. oxidierten Proben ggü. den aufbereiteten Rohproben am Dickschliff	266
8.3.5.1	Magnetiterz, Maphoha (RSA) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Dickschliff.....	267
8.3.5.2	Magnetiterz, Thạch Khê (SGA) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Dickschliff.....	273
8.3.5.3	Magnetiterz, Afrika (DH) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Dickschliff.....	279
8.3.5.4	Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK) nach 0,0, 0,5, 1,0 und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Dickschliff.....	284
8.3.5.5	Hämatiterz, Baffinland (SGA) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Dickschliff.....	289
8.3.5.6	Hämatiterz, Sishen (TK) nach 0,0, 0,5, 1,0 und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Dickschliff.....	293
8.3.5.7	Roter Glaskopf, Toulkine (IMI) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Dickschliff.....	299
8.3.5.8	MIOX ME400, Waldenstein (KMI) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Dickschliff	304
8.3.5.9	Hämatiterz, Norwegen (DH) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Dickschliff.....	310
8.3.5.10	Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Dickschliff.....	315
8.3.5.11	Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA) nach 0,0, 0,5, und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Dickschliff	320
8.3.5.12	Ilmeniterz, Capel (IFK) nach 0,0, 0,5, 1,0, 2,5 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Dickschliff.....	324
8.4	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse der Hauptstudie	333
9	Ergebnisse der Vergleichsstudie unter Kraftwerksbedingungen.....	347
9.1	Vergleich zwischen den Mineralgehalten der reduzierten bzw. oxidierten Proben aus dem Versuchskraftwerk mit der Rohprobe mittels Röntgenpulverdiffraktometrie	347
9.2	Ergebnisse der Kohlenstoff-/Wasser-Analytik der Proben aus dem Versuchskraftwerk und der verwendeten Kohle	352

9.3	Veränderungen der Kornoberflächen der reduzierten bzw. oxidierten Proben aus dem Versuchskraftwerk im Vergleich mit der Rohprobe mittels Rasterelektronenmikroskopie am Streupräparat.....	354
9.4	Ergebnisse der Auflicht- und Rasterelektronenmikroskopie, der EDS-Messungen mittels Elektronenstrahlmikrosonde und mit deren WDS-System erstellten WDS-Elementverteilungskarten zur Bestimmung der Veränderung in Textur und Mineralbestand der reduzierten bzw. oxidierten Proben ggü. der Rohprobe am Dickschliff	358
9.4.1.1	Bettmaterial (DIVA) nach durchschnittl. 7,1 Red.-Ox.-Zyklen im Versuchskraftwerk im Dickschliff.....	359
9.4.1.2	2. Zyklon (DIVA) nach durchschnittl. 7,1 Red.-Ox.-Zyklen im Versuchskraftwerk im Dickschliff.....	362
9.4.1.3	1. Zyklon (ELWIRA) nach durchschnittl. 7,1 Red.-Ox.-Zyklen im Versuchskraftwerk im Dickschliff.....	363
9.4.1.4	Oberer Gasverschluss (DIVA) nach durchschnittl. 12,4 Red.-Ox.-Zyklen im Versuchskraftwerk im Dickschliff.....	364
9.4.1.5	Unterer Gasverschluss (DIVA) nach durchschnittl. 12,4 Red.-Ox.-Zyklen im Versuchskraftwerk im Dickschliff.....	366
9.4.1.6	2. Zyklon (DIVA) nach durchschnittl. 12,4 Red.-Ox.-Zyklen im Versuchskraftwerk im Dickschliff.....	367
9.4.1.7	1. Zyklon (ELWIRA) nach durchschnittl. 12,4 Red.-Ox.-Zyklen im Versuchskraftwerk im Dickschliff.....	368
9.5	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse der Vergleichsstudie unter Kraftwerksbedingungen	372
10	Synopse der CLC-Eignung.....	376
11	Schlussfolgerungen	378
11.1	Theoretische Implikationen	378
11.2	Praktische Implikationen.....	382
11.3	Limitationen der Arbeit und Empfehlungen für zukünftige Forschungen	384
	Literaturverzeichnis	386
	Anhang A – Tabellen und Abbildungen.....	394
	Anhang B – Eigenständigkeitserklärung	418
	Anhang C – Lebenslauf des Autors	419

Abkürzungsverzeichnis

ÅÅngström (1 Å = 1 10 ⁻¹⁰ m)
Abb.Abbildung
AMRInstitut für Aufbereitung mineralischer Rohstoffe der RWTH Aachen
BEBBarbara Erzbergbau GmbH
BSEZurückgestreute Elektronen (engl. Back-Scattered Electrons)
bspw.beispielsweise
bzw.beziehungsweise
ca.circa
CCSCO ₂ -Abscheidung und -Speicherung (engl. Carbon Dioxide Capture and Storage)
CLCChemical Looping Combustion
d. h.das heißt
DHAG der Dillinger Hüttenwerke
EDSEnergiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)
EMSElektronenstrahlmikrosonde
gGramm
(g)gasförmiger Aggregatzustand
Gew.-%Gewichtsprozent
ggü.gegenüber
IFKInstitut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik der Universität Stuttgart
IMIInstitut für Mineralogie und Kristallchemie der Universität Stuttgart
IPCCZwischenstaatlicher Ausschuss für Klimaänderungen der Vereinten Nationen (engl. Intergovernmental Panel on Climate Change)
Kap.Kapitel
KMIKärntner Montanindustrie GmbH
kVKilovolt
kW _{th}Kilowatt thermisch
mAMilliampere
mgMilligramm
mglw.möglicherweise
minMinute
mmMillimeter
mradMilliradian (1 mrad = 0,0572957795 °)
Mrd.Milliarde(n)
MTSMetalltechnik Schmidt GmbH & Co. KG
MWMittelwert
nANanoampere
NGNachweisgrenze
n. n. s.nicht näher spezifizierbar
p. a.pro analysi, analysenrein
PEPrimärelektronen

ppmparts per million
RCPRepräsentative Konzentrationspfade (engl. Representative Concentration Pathways)
Red.-Ox.-Zyklen	..Reduktions-Oxidations-Zyklen
REMRasterelektronenmikroskop
RFARöntgenfluoreszenzanalytik
RIRReference Intensity Ratio
RUBRuhr-Universität Bochum
sSekunde
s.siehe
S.Seite(n)
(s)fester Aggregatzustand
s. o.siehe oben
SESekundärelektronen
SGAStudiengesellschaft für Eisenerzaufbereitung GmbH & Co. KG
SKESteinkohleeinheiten
Tab.Tabelle
TGAthermogravimetrische Analyse
TKThyssenKrupp Steel Europe AG
tlw.teilweise
Vol.-%Volumenprozent
WDSWellenlängendispersive Röntgenspektroskopie
XRDRöntgenpulverdiffraktometrie
ZSFzählstatistischer Fehler

Abbildungsverzeichnis

Abb. 3-1 Primärenergieverbrauch der Welt in Exajoule	42
Abb. 3-2 Szenarien der globalen Erwärmung an der Erdoberfläche.....	43
Abb. 3-3 Pre-Combustion in der Schemazeichnung.....	45
Abb. 3-4 Oxyfuel in der Schemazeichnung.....	45
Abb. 3-5 Post-Combustion in der Schemazeichnung.....	46
Abb. 3-6 Schematische Darstellung des CLC-Prozesses.....	46
Abb. 3-7 Interne Rezirkulationsströmung in der Wirbelbrennkammer.....	47
Abb. 3-8 Weg und Veränderung der Sauerstoffträger in den Wirbelschichtreaktoren der CLC-Anlage	48
Abb. 3-9 Schema der Dampferzeugung mittels CLC	52
Abb. 3-10 Reaktivität der Sauerstoffträger mit CH ₄	54
Abb. 3-11 Umwandlung von CH ₄ in CO ₂ bei verschiedenen OC.....	55
Abb. 4-1 Strahlengang in einem Pulverdiffraktometer mit Bragg-Brentano-Geometrie.....	58
Abb. 4-2 Grafische Darstellung der Braggschen Gleichung.....	58
Abb. 4-3 Experimentelles Grundschema eines wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenz-Spektrometers	59
Abb. 4-4 Schematischer Aufbau eines Auflichtmikroskops	61
Abb. 4-5 Wechselwirkungen von Primärelektronen mit einer Probe.....	62
Abb. 4-6 Schematischer Aufbau einer Elektronenstrahlmikrosonde	63
Abb. 4-7 Schematisches Gasflussdiagramm des LECO RC-412 Multiphasen-Kohlenstoffanalysators.....	65
Abb. 4-8 Die Thermowaage Linseis L81 mit horizontaler Messanordnung und heruntergeschobenem Ofen	66
Abb. 4-9 Manuelle Gasmischstation der TGA	67
Abb. 4-10 Schematischer Aufbau eines konfokalen Raman-Spektrometers.....	69
Abb. 4-11 Prozessschema des Versuchskraftwerks des IFK.....	71
Abb. 5-1 Temperatur-Verlaufskurve der TGA für die Vorstudie.....	85
Abb. 5-2 Thermogramm (exemplarisch) für eine mittels Nullmessung korrigierte Probe der Vorstudie	87
Abb. 5-3 Referenzmessung der TGA für die Hauptstudie zur Ermittlung der Beeinflussung der Messwerte abhängig von der Gaszuführung und der Aktivität der Vakuumpumpe	94
Abb. 5-4 Legende der Konzentrationen der in den WDS-Elementverteilungskarten gemessenen Elemente.....	98

Abb. 6-1 REM-Aufnahmen von Streupräparaten der Magnetit-dominierten Eisenerze	124
Abb. 6-2 REM-Aufnahmen von Streupräparaten der Hämatit-dominierten Eisenerze.....	125
Abb. 6-3 REM-Aufnahmen von Streupräparaten der Nebengestein-dominierten Eisenerze.....	126
Abb. 6-4 REM-Aufnahme von Streupräparat der Ilmenit-dominierten Eisenerze.....	127
Abb. 6-5 Dickschliffe der Magnetit-dominierten Eisenerze unter Auflichtmikroskop und REM, Markierung von EDS-Messpunkten.....	130
Abb. 6-6 Dickschliffe der Hämatit-dominierten Eisenerze unter Auflichtmikroskop und REM, Markierung von EDS-Messpunkten.....	133
Abb. 6-7 Dickschliffe der Nebengestein-dominierten Eisenerze unter Auflichtmikroskop und REM, Markierung von EDS-Messpunkten.....	137
Abb. 6-8 Dickschliffe der Ilmenit-dominierten Eisenerze unter Auflichtmikroskop und REM, Markierung von EDS-Messpunkten.....	139
Abb. 7-1 Dickschliffe der Magnetit-dominierten Eisenerze unter Auflichtmikroskop und REM nach dem Erhitzen auf 1000 °C unter Luftatmosphäre in der TGA, Markierung von EDS-Messpunkten.....	169
Abb. 7-2 Dickschliffe der Hämatit-dominierten Eisenerze unter Auflichtmikroskop und REM nach dem Erhitzen auf 1000 °C unter Luftatmosphäre in der TGA, Markierung von EDS-Messpunkten.....	173
Abb. 7-3 Dickschliffe der Nebengestein-dominierten Eisenerze unter Auflichtmikroskop und REM nach dem Erhitzen auf 1000 °C unter Luftatmosphäre in der TGA, Markierung von EDS-Messpunkten.....	177
Abb. 7-4 Dickschliffe der Ilmenit-dominierten Eisenerze unter Auflichtmikroskop und REM nach dem Erhitzen auf 1000 °C unter Luftatmosphäre in der TGA, Markierung von EDS-Messpunkten.....	179
Abb. 7-5 Ausschnitt aus dem Phasendiagramm Eisen-Sauerstoff für die Vorstudie.....	182
Abb. 7-6 Sauerstoff- und Eisengehalte (Gew.-%) einiger relevanter Eisenoxide.....	189
Abb. 7-7 TiO ₂ -, Sauerstoff- und Eisengehalte (Gew.-%) einiger relevanter Fe-Ti-Oxide und Rutil, Brookit, Anatas.....	194
Abb. 7-8 Ungefähre Liquidustemperaturen in °C für das System FeO–Fe ₂ O ₃ –TiO ₂	196
Abb. 8-1 Thermogramm von Magnetiterz, Maphopa (RSA) nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen	198
Abb. 8-2 Thermogramm von Magnetiterz, Thạch Khê (SGA) nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen	201
Abb. 8-3 Thermogramm von Magnetiterz, Afrika (DH) nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen	203
Abb. 8-4 Thermogramm von Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK) nach 5,0 Red.-Ox.-Zyklen.....	205
Abb. 8-5 Thermogramm von Hämatiterz, Baffinland (SGA) nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen.....	207
Abb. 8-6 Thermogramm von Hämatiterz, Sishen (TK) nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen.....	209
Abb. 8-7 Thermogramm von Roter Glaskopf, Toulkine (IMI) nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen	211

Abb. 8-8 Thermogramm von MIOX ME400, Waldenstein (KMI) nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen.	213
Abb. 8-9 Thermogramm von Hämatiterz, Norwegen (DH) nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen	215
Abb. 8-10 Thermogramm von Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA) nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen.	216
Abb. 8-11 Thermogramm von Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA) nach 5,0 Red.-Ox.- Zyklen	218
Abb. 8-12 Thermogramm von Ilmeniterz, Capel (IFK) nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen.....	220
Abb. 8-13 REM-Aufnahmen von Streupräparaten von Magnetiterz, Maphopha (RSA) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA.....	241
Abb. 8-14 REM-Aufnahmen von Streupräparaten von Magnetiterz, Thạch Khê (SGA) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA.....	243
Abb. 8-15 REM-Aufnahmen von Streupräparaten von Magnetiterz, Afrika (DH) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA	245
Abb. 8-16 REM-Aufnahmen von Streupräparaten von Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK) nach 0,5, 1,0 und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA.....	246
Abb. 8-17 REM-Aufnahmen von Streupräparaten von Hämatiterz, Baffinland (SGA) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA.....	248
Abb. 8-18 REM-Aufnahmen von Streupräparaten von Hämatiterz, Sishen (TK) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA	250
Abb. 8-19 REM-Aufnahmen von Streupräparaten von Roter Glaskopf, Toulkine (IMI) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA.....	251
Abb. 8-20 REM-Aufnahmen von Streupräparaten von MIOX ME400, Waldenstein (KMI) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA	253
Abb. 8-21 REM-Aufnahmen von Streupräparaten von Hämatiterz, Norwegen (DH) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA.....	255
Abb. 8-22 REM-Aufnahmen von Streupräparaten von Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA	257
Abb. 8-23 REM-Aufnahmen von Streupräparaten von Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA) nach 0,5 und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA	258
Abb. 8-24 REM-Aufnahmen von Streupräparaten von Ilmeniterz, Capel (IFK) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA	260
Abb. 8-25 Dickschliffe von Magnetiterz, Maphopha (RSA) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.- Zyklen in der TGA unter Auflichtmikroskop und REM, Markierung von EDS- Messpunkten.....	269
Abb. 8-26 WDS-Elementverteilungskarten mit EMS von Magnetiterz, Maphopha (RSA) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA	272

Abb. 8-27 Dickschliffe von Magnetiterz, Thạch Khê (SGA) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA unter Auflichtmikroskop und REM, Markierung von EDS-Messpunkten.....	275
Abb. 8-28 WDS-Elementverteilungskarten mit EMS von Magnetiterz, Thạch Khê (SGA) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA	278
Abb. 8-29 Dickschliffe von Magnetiterz, Afrika (DH) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA unter Auflichtmikroskop und REM, Markierung von EDS-Messpunkten.....	281
Abb. 8-30 WDS-Elementverteilungskarten mit EMS von Magnetiterz, Afrika (DH) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA	283
Abb. 8-31 Dickschliffe von Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK) nach 0,0, 0,5, 1,0 und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA unter Auflichtmikroskop und REM, Markierung von EDS-Messpunkten.....	286
Abb. 8-32 WDS-Elementverteilungskarten mit EMS von Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK) nach 1,0 und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA	288
Abb. 8-33 Dickschliffe von Hämatiterz, Baffinland (SGA) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA unter Auflichtmikroskop und REM, Markierung von EDS-Messpunkten.....	291
Abb. 8-34 WDS-Elementverteilungskarten mit EMS von Hämatiterz, Baffinland (SGA) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA.....	293
Abb. 8-35 Dickschliffe von Hämatiterz, Sishen (TK) nach 0,0, 0,5, 1,0 und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA unter Auflichtmikroskop und REM, Markierung von EDS-Messpunkten	295
Abb. 8-36 WDS-Elementverteilungskarten mit EMS von Hämatiterz, Sishen (TK) nach 1,0 und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA.....	298
Abb. 8-37 Dickschliffe von Roter Glaskopf, Toulkine (IMI) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA unter Auflichtmikroskop und REM, Markierung von EDS-Messpunkten.....	301
Abb. 8-38 WDS-Elementverteilungskarten mit EMS von Roter Glaskopf, Toulkine (IMI) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA	303
Abb. 8-39 Dickschliffe von MIOX ME400, Waldenstein (KMI) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA unter Auflichtmikroskop und REM, Markierung von EDS-Messpunkten.....	307
Abb. 8-40 WDS-Elementverteilungskarten mit EMS von MIOX ME400, Waldenstein (KMI) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA.....	309

Abb. 8-41 Dickschliffe von Hämatiterz, Norwegen (DH) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA unter Auflichtmikroskop und REM, Markierung von EDS-Messpunkten	312
Abb. 8-42 WDS-Elementverteilungskarten mit EMS von Hämatiterz, Norwegen (DH) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA.....	315
Abb. 8-43 Dickschliffe von Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA unter Auflichtmikroskop und REM, Markierung von EDS-Messpunkten	317
Abb. 8-44 WDS-Elementverteilungskarten mit EMS von Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA	319
Abb. 8-45 Dickschliffe von Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA) nach 0,0, 0,5 und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA unter Auflichtmikroskop und REM, Markierung von EDS-Messpunkten	322
Abb. 8-46 Dickschliffe von Ilmeniterz, Capel (IFK) nach 0,0, 0,5, 1,0, 2,5, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA unter Auflichtmikroskop und REM, Markierung von EDS-Messpunkten	328
Abb. 8-47 WDS-Elementverteilungskarten mit EMS von Ilmeniterz, Capel (IFK) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA	332
Abb. 8-48 Ausschnitt aus dem Phasendiagramm Eisen-Sauerstoff für die Hauptstudie	340
Abb. 8-49 Ausschnitt aus dem Fe_2O_3 - TiO_2 -Phasendiagramm für die Hauptstudie.....	345
Abb. 9-1 Röntgenpulverdiffraktogramm von MIOX ME400, Waldenstein (KMI) (unaufbereitet)	348
Abb. 9-2 REM-Aufnahmen von Streupräparat Bettmaterial (DIVA), durchschnittl. 7,1 Red.-Ox.-Zyklen	354
Abb. 9-3 REM-Aufnahme von Streupräparat 2. Zyklon (DIVA), durchschnittl. 7,1 Red.-Ox.-Zyklen	355
Abb. 9-4 REM-Aufnahme von Streupräparat 2. Zyklon (DIVA), durchschnittl. 7,1 Red.-Ox.-Zyklen	355
Abb. 9-5 REM-Aufnahme von Streupräparat Oberer Gasverschluss (DIVA), durchschnittl. 12,4 Red.-Ox.-Zyklen.....	356
Abb. 9-6 REM-Aufnahmen von Streupräparat Unterer Gasverschluss (DIVA), durchschnittl. 12,4 Red.-Ox.-Zyklen	356
Abb. 9-7 REM-Aufnahme von Streupräparat 1. Zyklon (ELWIRA), durchschnittl. 12,4 Red.-Ox.-Zyklen	357
Abb. 9-8 Dickschliff von Bettmaterial (DIVA), durchschnittl. 7,1 Red.-Ox.-Zyklen, unter Auflichtmikroskop und REM, Markierung von EDS-Messpunkten	360

Abb. 9-9 WDS-Elementverteilungskarten mit EMS von Bettmaterial (DIVA), durchschnittl. 7,1 Red.-Ox.-Zyklen.....	361
Abb. 9-10 Dickschliff von 2. Zyklon (DIVA), durchschnittl. 7,1 Red.-Ox.-Zyklen, unter Auflichtmikroskop und REM, Markierung von EDS-Messpunkten	362
Abb. 9-11 WDS-Elementverteilungskarten mit EMS von 2. Zyklon (DIVA), durchschnittl. 7,1 Red.-Ox.-Zyklen.....	363
Abb. 9-12 Dickschliff von 1. Zyklon (ELWIRA), durchschnittl. 7,1 Red.-Ox.-Zyklen, unter Auflichtmikroskop und REM, Markierung von EDS-Messpunkten	363
Abb. 9-13 WDS-Elementverteilungskarten mit EMS von 1. Zyklon (ELWIRA), durchschnittl. 7,1 Red.-Ox.-Zyklen.....	364
Abb. 9-14 Dickschliff von Oberer Gasverschluss (DIVA), durchschnittl. 12,4 Red.-Ox.-Zyklen, unter Auflichtmikroskop und REM, Markierung von EDS-Messpunkten	365
Abb. 9-15 WDS-Elementverteilungskarten mit EMS von Oberer Gasverschluss (DIVA), durchschnittl. 12,4 Red.-Ox.-Zyklen.....	365
Abb. 9-16 Dickschliff von Unterer Gasverschluss (DIVA), durchschnittl. 12,4 Red.-Ox.-Zyklen, unter Auflichtmikroskop und REM, Markierung von EDS-Messpunkten	366
Abb. 9-17 WDS-Elementverteilungskarten mit EMS von Unterer Gasverschluss (DIVA), durchschnittl. 12,4 Red.-Ox.-Zyklen.....	367
Abb. 9-18 Dickschliff von 2. Zyklon (DIVA), durchschnittl. 12,4 Red.-Ox.-Zyklen, unter Auflichtmikroskop und REM, Markierung von EDS-Messpunkten	367
Abb. 9-19 WDS-Elementverteilungskarten mit EMS von 2. Zyklon (DIVA), durchschnittl. 12,4 Red.-Ox.-Zyklen.....	368
Abb. 9-20 Dickschliff von 1. Zyklon (ELWIRA), durchschnittl. 12,4 Red.-Ox.-Zyklen, unter Auflichtmikroskop und REM, Markierung von EDS-Messpunkten	369
Abb. 9-21 WDS-Elementverteilungskarten mit EMS von 1. Zyklon (ELWIRA), durchschnittl. 12,4 Red.-Ox.-Zyklen	369
Abb. 9-22 Ausschnitt aus dem Phasendiagramm Eisen-Sauerstoff für die Vergleichsstudie	373

Tabellenverzeichnis

Tab. 1-1 Anforderungskriterien für die Auswahl der Sauerstoffträger	34
Tab. 1-2 Zentrale Fragestellung der Arbeit	36
Tab. 1-3 Zweite Fragestellung der Arbeit	37
Tab. 1-4 Dritte Fragestellung der Arbeit	37
Tab. 3-1 Chemische Reaktionen der Sauerstoffträger mit diversen Brennstoffen bzw. Luft und die resultierenden Gesamtreaktionen	49
Tab. 3-2 Chemische Reaktion von CH ₄ und O ₂ zu CO und H ₂	50
Tab. 3-3 Schmelzpunkte einiger Fe- und Mn-haltiger Verbindungen, bzw. Elemente	54
Tab. 3-4 Formel für die Errechnung der Sauerstofftransportkapazität	56
Tab. 4-1 Die Braggsche Gleichung	59
Tab. 4-2 Verfügbare Analysatorkristalle und Messbereiche der Elektronenstrahlmikrosonde	64
Tab. 5-1 Messparameter der Röntgenfluoreszenzanalyse	74
Tab. 5-2 Spektrometerbelegung für EMS-Untersuchungen zur Erstellung von WDS- Punktmessungen	75
Tab. 5-3 Die RIR-Methode angewandt auf eine Mischung aus zwei beliebigen Mineralphasen ...	78
Tab. 5-4 Chemische Zusammensetzung der Macor-Glaskeramik für die Dickschliffpräparation	80
Tab. 5-5 Dichteangaben einiger relevanter Minerale in dieser Arbeit	82
Tab. 5-6 Durchführung des 1. CLC-Red.-Ox.-Zyklus nach schnellem Erhitzen auf 900 °C unter Luftatmosphäre	91
Tab. 5-7 Übersicht über die Versuche, die jeder Sauerstoffträger unter Simulation von CLC- Reaktorbedingungen bei 900 °C in der TGA durchlaufen soll muss	92
Tab. 5-8 Mögliche Spektrometerbelegungen für EMS-Untersuchungen zur Erstellung von WDS- Elementverteilungskarten	97
Tab. 6-1 Ergebnis der ersten Materialauswahl	103
Tab. 6-2 Synopse der Elementkonzentrationen der Hauptelemente	111
Tab. 6-3 Synopse der Elementkonzentrationen der Spurenelemente	113
Tab. 6-4 Ergebnisse der Probenaufbereitung	114
Tab. 6-5 Kohlenstoff-/Wasser-Analysen der aufbereiteten Proben	115
Tab. 6-6 Klassierung der Erze (Kornfraktion 125 bis 250 µm) mittels XRD in die Klasse Magnetit-dominierte Eisenerze	118
Tab. 6-7 Klassierung der Erze (Kornfraktion 125 bis 250 µm) mittels XRD in die Klasse Hämatit-dominierte Eisenerze	119

Tab. 6-8 Klassierung der Erze (Kornfraktion 125 bis 250 μm) mittels XRD in die Klasse Nebengestein-dominierte Eisenerze.....	119
Tab. 6-9 Klassierung der Erze (Kornfraktion 125 bis 250 μm) mittels XRD in die Klasse Ilmenit-dominierte Eisenerze	120
Tab. 6-10 EDS-Punktmessungen der aufbereiteten Magnetit-dominierten Eisenerze mittels EMS (Sauerstoffgehalte gemessen).....	130
Tab. 6-11 EDS-Punktmessungen der aufbereiteten Magnetit-dominierten Eisenerze mittels EMS (Sauerstoffgehalte softwareseitig berechnet).....	131
Tab. 6-12 EDS-Punktmessungen der aufbereiteten Hämatit-dominierten Eisenerze mittels EMS (Sauerstoffgehalte gemessen).....	135
Tab. 6-13 EDS-Punktmessungen der aufbereiteten Hämatit-dominierten Eisenerze mittels EMS (Sauerstoffgehalte softwareseitig berechnet).....	136
Tab. 6-14 EDS-Punktmessungen der aufbereiteten Nebengestein-dominierten Eisenerze mittels EMS (Sauerstoffgehalte gemessen).....	138
Tab. 6-15 EDS-Punktmessungen der aufbereiteten Nebengestein-dominierten Eisenerze mittels EMS (Sauerstoffgehalte softwareseitig berechnet).....	139
Tab. 6-16 EDS-Punktmessungen der aufbereiteten Ilmenit-dominierten Eisenerze mittels EMS (Sauerstoffgehalte gemessen).....	140
Tab. 6-17 EDS-Punktmessungen der aufbereiteten Ilmenit-dominierten Eisenerze mittels EMS (Sauerstoffgehalte softwareseitig berechnet).....	140
Tab. 7-1 Synopse der Thermogramme der in der Thermowaage auf 1000 °C erhitzten und kontrolliert wieder abgekühlten Proben in Tabellendarstellung	158
Tab. 7-2 Synopse der jeweils letzten zwei Messpunkte der Thermogramme der in der Thermowaage auf 1000 °C erhitzten Proben in Tabellendarstellung.....	159
Tab. 7-3 Gegenüberstellung der Gesamt-Massenveränderung mittels Feinwaage und den aufgezeichneten Werten der Thermowaage der auf 1000 °C erhitzten Proben in der TGA	162
Tab. 7-4 Mineralbestand der Magnetit-dominierten Eisenerze nach Erhitzen auf 1000 °C in der Thermowaage mittels XRD	164
Tab. 7-5 Mineralbestand der Hämatit-dominierten Eisenerze nach Erhitzen auf 1000 °C in der Thermowaage mittels XRD	165
Tab. 7-6 Mineralbestand der Nebengestein-dominierten Eisenerze nach Erhitzen auf 1000 °C in der Thermowaage mittels XRD	165
Tab. 7-7 Mineralbestand der Ilmenit-dominierten Eisenerze nach Erhitzen auf 1000 °C in der Thermowaage mittels XRD	166

Tab. 7-8 EDS-Punktmessungen der erhitzten Magnetit-dominierten Eisenerze der Vorstudie mittels EMS (Sauerstoffgehalte gemessen).....	170
Tab. 7-9 EDS-Punktmessungen der erhitzten Magnetit-dominierten Eisenerze der Vorstudie mittels EMS (Sauerstoffgehalte softwareseitig berechnet)	171
Tab. 7-10 EDS-Punktmessungen der erhitzten Hämatit-dominierten Eisenerze der Vorstudie mittels EMS (Sauerstoffgehalte gemessen).....	174
Tab. 7-11 EDS-Punktmessungen der erhitzten Hämatit-dominierten Eisenerze der Vorstudie mittels EMS (Sauerstoffgehalte softwareseitig berechnet)	175
Tab. 7-12 EDS-Punktmessungen der erhitzten Nebengestein-dominierten Eisenerze der Vorstudie mittels EMS (Sauerstoffgehalte gemessen)	178
Tab. 7-13 EDS-Punktmessungen der erhitzten Nebengestein-dominierten Eisenerze der Vorstudie mittels EMS (Sauerstoffgehalte softwareseitig berechnet)	179
Tab. 7-14 EDS-Punktmessungen der erhitzten Ilmenit-dominierten Eisenerze der Vorstudie mittels EMS (Sauerstoffgehalte gemessen).....	180
Tab. 7-15 EDS-Punktmessungen der erhitzten Ilmenit-dominierten Eisenerze der Vorstudie mittels EMS (Sauerstoffgehalte softwareseitig berechnet)	180
Tab. 8-1 Synopse der Thermogramme der in der Thermowaage auf 900 °C erhitzten Proben in Tabellendarstellung, 0,0, 0,5 und 1,0 Red.-Ox.-Zyklen	222
Tab. 8-2 Synopse der Thermogramme der in der Thermowaage auf 900 °C erhitzten Proben in Tabellendarstellung, 5,0 Red.-Ox.-Zyklen Ergebnis der ersten Materialauswahl	223
Tab. 8-3 Synopse der Thermogramme der in der Thermowaage auf 900 °C erhitzten Proben in Tabellendarstellung, 14,5 Red.-Ox.-Zyklen.....	224
Tab. 8-4 Gegenüberstellung der Gesamt-Masseveränderung mittels der Feinwaage ermittelten Einwaage vor und nach dem Erhitzen der Probe auf 900 °C in der Thermowaage und dem Durchlaufen von 0,0 bis 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mit den aufgezeichneten Werten der TG	228
Tab. 8-5 Mineralbestand von Magnetiterz, Maphopa (RSA) nach max. 14,5 Red.-Ox.-Zyklen bei 900 °C in der Thermowaage mittels XRD	229
Tab. 8-6 Mineralbestand von Magnetiterz, Thạch Khê (SGA) nach max. 14,5 Red.-Ox.-Zyklen bei 900 °C in der Thermowaage mittels XRD	230
Tab. 8-7 Mineralbestand von Magnetiterz, Afrika (DH) nach max. 14,5 Red.-Ox.-Zyklen bei 900 °C in der Thermowaage mittels XRD	231
Tab. 8-8 Mineralbestand von Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK) nach max. 5,0 Red.-Ox.-Zyklen bei 900 °C in der Thermowaage mittels XRD	232
Tab. 8-9 Mineralbestand von Hämatiterz, Baffinland (SGA) nach max. 14,5 Red.-Ox.-Zyklen bei 900 °C in der Thermowaage mittels XRD	233

Tab. 8-10 Mineralbestand von Hämatiterz, Sishen (TK) nach max. 14,5 Red.-Ox.-Zyklen bei 900 °C in der Thermowaage mittels XRD.....	234
Tab. 8-11 Mineralbestand von Roter Glaskopf, Toulkine (IMI) nach max. 14,5 Red.-Ox.-Zyklen bei 900 °C in der Thermowaage mittels XRD.....	234
Tab. 8-12 Mineralbestand von MIOX ME400 (KMI) nach max. 14,5 Red.-Ox.-Zyklen bei 900 °C in der Thermowaage mittels XRD.....	235
Tab. 8-13 Mineralbestand von Hämatiterz, Norwegen (DH) nach max. 14,5 Red.-Ox.-Zyklen bei 900 °C in der Thermowaage mittels XRD.....	236
Tab. 8-14 Mineralbestand von Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA) nach max. 14,5 Red.-Ox.-Zyklen bei 900 °C in der Thermowaage mittels XRD.....	237
Tab. 8-15 Mineralbestand von Oolithisches Eisenerz (SGA) nach max. 5,0 Red.-Ox.-Zyklen bei 900 °C in der Thermowaage mittels XRD.....	238
Tab. 8-16 Mineralbestand von Ilmeniterz, Capel (IFK) nach max. 14,5 Red.-Ox.-Zyklen bei 900 °C in der Thermowaage mittels XRD.....	239
Tab. 8-17 Mikro-Raman-Spektroskopie von Streupräparaten der Magnetit-, Hämatit- und Nebengestein-dominierten Eisenerze nach div. Red.-Ox.-Zyklen in der TGA bei 900 °C.....	264
Tab. 8-18 Mikro-Raman-Spektroskopie von Streupräparaten der Ilmenit-dominierten Eisenerze nach div. Red.-Ox.-Zyklen in der TGA bei 900 °C.....	265
Tab. 8-19 EDS-Punktmessungen von Magnetiterz, Maphopha (RSA) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (Sauerstoffgehalte gemessen).....	270
Tab. 8-20 EDS-Punktmessungen von Magnetiterz, Thạch Khê (SGA) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (Sauerstoffgehalte gemessen).....	276
Tab. 8-21 EDS-Punktmessungen von Magnetiterz, Afrika (DH) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (Sauerstoffgehalte gemessen).....	282
Tab. 8-22 EDS-Punktmessungen von Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK) nach 0,0, 0,5, 1,0, und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (Sauerstoffgehalte gemessen).....	287
Tab. 8-23 EDS-Punktmessungen von Hämatiterz, Baffinland (SGA) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (Sauerstoffgehalte gemessen).....	292
Tab. 8-24 EDS-Punktmessungen von Hämatiterz, Sishen (TK) nach 0,0, 0,5, 1,0 und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (Sauerstoffgehalte gemessen).....	297
Tab. 8-25 EDS-Punktmessungen von Roter Glaskopf, Toulkine (IMI) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (Sauerstoffgehalte gemessen).....	302
Tab. 8-26 EDS-Punktmessungen von MIOX ME400, Waldenstein (KMI) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (Sauerstoffgehalte gemessen).....	308

Tab. 8-27 EDS-Punktmessungen von Hämatiterz, Norwegen (DH) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (Sauerstoffgehalte gemessen)	313
Tab. 8-28 EDS-Punktmessungen von Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (Sauerstoffgehalte gemessen)	318
Tab. 8-29 EDS-Punktmessungen von Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA) nach 0,0, 0,5, und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (Sauerstoffgehalte gemessen)	323
Tab. 8-30 EDS-Punktmessungen von Ilmeniterz, Capel (IFK) nach 0,0, 0,5, 1,0, 2,5 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (Sauerstoffgehalte gemessen).....	331
Tab. 9-1 Mineralbestand von Steinkohle, Göttelborn (IFK) mittels XRD	349
Tab. 9-2 Mineralbestand von MIOX ME400, Waldenstein (KMI) nach CLC im Versuchskraftwerk des IFK mittels XRD	351
Tab. 9-3 Kohlenstoff-/Wasser-Analyse von Steinkohle, Göttelborn (IFK)	352
Tab. 9-4 Kohlenstoff-/Wasser-Analyse von MIOX ME400, Waldenstein (KMI) nach CLC im Versuchskraftwerk des IFK.....	353
Tab. 9-5 EDS-Punktmessungen der MIOX ME 400-Proben aus dem Versuchskraftwerk des IFK mittels EMS (Sauerstoffgehalte gemessen).....	370
Tab. 9-6 EDS-Punktmessungen der MIOX ME 400-Proben aus dem Versuchskraftwerk des IFK mittels EMS (Sauerstoffgehalte softwareseitig berechnet)	371
Tab. 0-1 Synopse der Elementkonzentrationen der Haupt- und Spurenelemente.....	395
Tab. 0-2 Zählstatistische Fehler und Nachweisgrenzen der mittels RFA gemessenen Hauptelemente.....	395
Tab. 0-3 Zählstatistische Fehler und Nachweisgrenzen der mittels RFA gemessenen Spurenelemente	395
Tab. 0-4 Herleitung der Elementkonzentrationen aus den WDS-Messungen der Hauptelemente aus Schmelztabletten.....	396
Tab. 0-5 Synopse des Mineralbestands aller Erze (Kornfraktion 125 bis 250 µm) und deren Klassierung mittels XRD	397
Tab. 0-6 EDS-Punktmessungen der aufbereiteten Rohproben mittels EMS (Sauerstoffgehalte gemessen)	398
Tab. 0-7 EDS-Punktmessungen der aufbereiteten Rohproben mittels EMS (Sauerstoffgehalte softwareseitig berechnet).....	399
Tab. 0-8 Synopse des Mineralbestands der Erze (Kornfraktion 125 bis 250 µm) aus der Vorstudie nach Erhitzen auf 1000 °C in der Thermowaage	400
Tab. 0-9 EDS-Punktmessungen der erhitzten Proben der Vorstudie mittels EMS (Sauerstoffgehalte gemessen).....	401

Tab. 0-10 EDS-Punktmessungen der erhitzten Proben der Vorstudie mittels EMS (Sauerstoffgehalte softwareseitig berechnet).....	402
Tab. 0-11 Synopse des Mineralbestands nach max. 14,5 Red.-Ox.-Zyklen bei 900 °C in der Thermowaage.....	404
Tab. 0-12 EDS-Punktmessungen von Magnetiterz, Maphopha (RSA) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (Sauerstoffgehalte softwareseitig berechnet).....	405
Tab. 0-13 EDS-Punktmessungen von Magnetiterz, Thạch Khê (SGA) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (Sauerstoffgehalte softwareseitig berechnet).....	406
Tab. 0-14 EDS-Punktmessungen von Magnetiterz, Afrika (DH) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (Sauerstoffgehalte softwareseitig berechnet).....	407
Tab. 0-15 EDS-Punktmessungen von Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK) nach 0,0, 0,5, 1,0, und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (Sauerstoffgehalte softwareseitig berechnet).....	408
Tab. 0-16 EDS-Punktmessungen der Probe Hämatiterz, Baffinland (SGA) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (Sauerstoffgehalte softwareseitig berechnet)..	409
Tab. 0-17 EDS-Punktmessungen von Hämatiterz, Sishen (TK) nach 0,0, 0,5, 1,0 und 5,0 Red.- Ox.-Zyklen mittels EMS (Sauerstoffgehalte softwareseitig berechnet)	410
Tab. 0-18 EDS-Punktmessungen von Roter Glaskopf, Toulkine (IMI) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (Sauerstoffgehalte softwareseitig berechnet)	411
Tab. 0-19 EDS-Punktmessungen von MIOX ME400, Waldenstein (KMI) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (Sauerstoffgehalte softwareseitig berechnet)..	412
Tab. 0-20 EDS-Punktmessungen von Hämatiterz, Norwegen (DH) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (Sauerstoffgehalte softwareseitig berechnet).....	413
Tab. 0-21 EDS-Punktmessungen von Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (Sauerstoffgehalte softwareseitig berechnet).....	414
Tab. 0-22 EDS-Punktmessungen von Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA) nach 0,0, 0,5, und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (Sauerstoffgehalte softwareseitig berechnet)....	415
Tab. 0-23 EDS-Punktmessungen von Ilmeniterz, Capel (IFK) nach 0,0, 0,5, 1,0, 2,5 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (Sauerstoffgehalte softwareseitig berechnet)	416
Tab. 0-24 Spektrometerbelegungen 1 bis 8 für EMS-Untersuchungen zur Erstellung von WDS- Elementverteilungskarten	417
Tab. 0-25 Spektrometerbelegung für die Erstellung von WDS-Elementverteilungskarten in der EMS.....	417

Danksagung

Vielen Menschen möchte ich im Zusammenhang dieser Arbeit meinen Dank aussprechen.

In erster Linie danke ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Hans-Joachim Massonne (Universität Stuttgart), von dem ich mich über die Zeit der Entstehung und Umsetzung des Promotionsvorhabens exzellent betreut fühlte. Ganz besonders dankbar bin ich ihm auch für die fachliche Beratung und herausragende Unterstützung, die er mir in den Jahren der Entstehung dieser Arbeit zuteil hat kommen lassen.

Bei allen Mitgliedern des Instituts für Mineralogie und Kristallchemie, namentlich Herrn Dr. Thomas Theye für die Beantwortung jedweder Frage zur Elektronenstrahlmikrosonde, Herrn Dr. Tilman Viefhaus für die gemeinsamen Messungen am Mikro-Raman-Spektrometer, Herrn Dr. Joachim Opitz für die gemeinsamen ICP-MS-Messungen, Herrn Moritz Schmelz für die Präparation sämtlicher Dickschliffe, Frau Gisela Kwiatkowski und Frau Alexandra Bahn Müller für die Herstellung der Schmelztabletten für die quantitative Röntgenfluoreszenzanalyse, Herrn Matthias Leiss für seine Beratung bei der Kohlenstoff-/Wasser-Analytik, Frau Christiane Seipelt (†) für die Unterstützung in administrativen Angelegenheiten und Herrn Dr. Ernst-Dieter Franz für die Hilfe zur Erlangung eines Stipendiums und regelmäßige Nachfragen zu meinem Vorwärtskommen bedanke ich mich sehr herzlich. Herrn Dr. Alexander Fels für die Betreuung meiner Messungen am Rasterelektronenmikroskop gilt mein besonderer Dank. Auch danke ich allen meinen Mitdoktoranden Dr. Botao Li, Gelareh Rahimi, Volker Spieth und Florian Waizenhöfer für die vielen Fachgespräche, die wir im Laufe der Jahre geführt haben.

Ich danke ausdrücklich Herrn Florian Mayer für die Anregung dieser Arbeit, seine persönliche und fachliche Unterstützung für die Simulation von Chemical Looping Combustion mittels Thermogravimetrischer Analyse (TGA), ingenieurwissenschaftliche Beratung und Diskussion meiner Arbeit hinsichtlich der Anwendbarkeit der Ergebnisse für den CLC-Kraftwerksprozess, die Bereitstellung von Proben aus dem Versuchskraftwerk des Instituts für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik der Universität Stuttgart (IFK) und ICP-OES-Messergebnissen einiger Rohproben. Herrn Prof. Dr. Rainer Niewa vom Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart danke ich ebenso für die wichtigen Anregungen für die erfolgreiche und sichere Arbeit mit der TGA und die Wahrnehmung der Aufgabe eines Mitberichters. Besonders danke ich der Linseis Messgeräte GmbH in Selb für deren selbstlosen Einsatz zur Gewährleistung des unterbrechungsfreien Betriebs der TGA. Herrn René Kull (†) bin ich für den Anstoß der Kooperation zwischen den Ingenieuren

des IFK und uns Mineralogen zu großem Dank verpflichtet. Ohne seinen Erstkontakt hätte es die vorliegende Arbeit mglw. nicht gegeben.

Danken möchte ich folgenden Lieferanten für das mir zur Verfügung gestellte Probenmaterial: Lehr- und Forschungsgebiet Aufbereitung mineralischer Rohstoffe der RWTH Aachen, Barbara Erzbergbau GmbH in Porta Westfalica, AG der Dillinger Hüttenwerke in Dillingen an der Saar, Elkem AS in Oslo (Norwegen), Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik der Universität Stuttgart, Kärntner Montanindustrie GmbH in Wolfsberg (Österreich), Metalltechnik Schmidt GmbH & Co. KG in Filderstadt, Ruhr-Universität Bochum, Studiengesellschaft für Eisenerzaufbereitung GmbH & Co. KG in Liebenburg und ThyssenKrupp Steel Europe AG in Duisburg. Auch danke ich Herrn Prof. Dr. Christoph Gauert von der University of the Free State in Bloemfontein (Republik Südafrika), für die von ihm durchgeführte Exkursion in den östlichen Bushveld-Komplex, bei der ich eine Vielzahl von Eisenerzproben nehmen konnte, die ich in dieser Arbeit untersucht habe. Auch den Kollegen danke ich für den wissenschaftlichen Austausch bei den Konferenzen der Reihe International Conference on Chemical Looping, dem 21st General Meeting der International Mineralogical Association, wie auch bei der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft. Mein Dank gilt weiterhin der Begabtenförderung der Friedrich-Naumann-Stiftung für die Freiheit (FNF), ohne deren ideelle und finanzielle Förderung diese Dissertationsschrift nicht in dieser Form zustande gekommen wäre. Hier sind insbesondere namentlich zu erwähnen: Frau Dr. Eva-Maria Köhler-Renfort, Herr Dr. Christian Taaks sowie Frau Dr. Kathleen Klotchkov, denen ich für die persönliche Betreuung und Unterstützung meines Promotionsvorhabens danke. Herrn Prof. Dr. Peter A. Henning gilt mein besonderer Dank für den Glauben an mich und meine Fähigkeiten. Meiner Vertrauensdozentin Frau Prof. Dr. Christina Escher-Weingart danke ich für ihre persönliche Fürsprache und das Stellen der richtigen Fragen zu meiner Arbeit bei unseren zahlreichen Treffen.

Allen Freunden möchte ich danken für ihr Verständnis während meiner Abwesenheit in den letzten Monaten der Fertigstellung dieser Dissertationsschrift.

In Liebe danke ich meiner Verlobten Dr. Julia Ringwelski. Für alles.

Nicht zuletzt möchte ich meiner Mutter Irmgard Schopf danken, die mich nach Kräften unterstützt hat.

Stuttgart, 8. Juni 2018

Alexander Schopf

Zusammenfassung der Dissertationsschrift

Chemical Looping Combustion (CLC) ist eine großtechnische Verbrennungstechnologie zur Stromerzeugung in Kraftwerken. Sie zählt zu den CO₂-Sequestrierungsverfahren für „Carbon Dioxide Capture and Storage“ (CCS). Das Rauchgas besteht hauptsächlich aus Wasserdampf und CO₂. Das bislang als Sauerstoffträger für CLC verwendete Mineral Ilmenit ist im Vergleich mit anderen Erzen relativ selten. Synthetisch hergestellte Sauerstoffträger sind dagegen teurer und daher unwirtschaftlich.

Mit der Bearbeitung des Promotionsthemas sollten sowohl gut verfügbare als auch wirtschaftliche Alternativen von natürlichen Sauerstoffträgern für CLC aufgezeigt werden. Ziel der Arbeit war die Identifikation umweltneutraler natürlicher Sauerstoffträger für CLC-Kraftwerke. Als Untersuchungsmaterial dienen zum Teil selbst genommene Proben von Eisenerzen. Sie bestehen hauptsächlich entweder aus Magnetit (Fe₃O₄) (Südafrika, Norwegen, Brasilien und Vietnam), Hämatit (Fe₂O₃) (Österreich, Mauretanien und Deutschland) oder Ilmenit (FeTiO₃) (Australien).

Für die Untersuchungen wurden die Gütekriterien der Effektivität für CLC und Kraftwerkseignung zu Grunde gelegt. Folgende für den Kraftwerksprozess charakteristische Kriterien waren dabei zu erfüllen: hohe Abriebfestigkeit, hohe Reaktivität mit Brenngasen bei 900 °C, insbesondere Methan (CH₄), hohe Sauerstofftransportkapazität mit ca. 10 % Masseverlust bei der Reduktion, hohe Reaktivität mit Luftsauerstoff bei der Oxidation und ein Schmelzpunkt von mindestens 1000 °C unter oxidierenden Bedingungen.

Weiteres Forschungsziel war die Aufklärung der ablaufenden Prozesse der Reduktions- bzw. Oxidations-Reaktionen bei den einzelnen Sauerstoffträgern unter simulierten Kraftwerksbedingungen (Reaktoratmosphäre: Luft im Wechsel mit CH₄, Temperatur: 900 °C, Druck: ca. 1 bar = 1013,25 hPa). Hieraus ergaben sich weiterführende Fragestellungen, nämlich welche Reaktionen auftreten, ob diese vom Kornzentrum zum Kornrand, umgekehrt oder an allen Stellen gleichförmig verlaufen und ob es zur Bildung von Schmelzen kommt. Eine Auswahl von 27 aus ca. 50 für diesen Zweck beschafften Sauerstoffträgern wurde mittels quantitativer Röntgenfluoreszenzanalyse und Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert und auf den für CLC erforderlichen Korngrößenbereich (125 und 250 µm) gebracht. Anschließend wurden diese aufbereiteten Rohproben mit den Methoden der Kohlenstoff-/Wasser-Analytik, Röntgenpulverdiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie am Streupräparat sowie der Rasterelektronenmikroskopie und Auflichtmikroskopie am Dickschliff und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDS) der Elektronenstrahlmikrosonde

untersucht und mit den per Röntgenpulverdiffraktometrie gemessenen Ausgangszusammensetzungen verglichen. Mittels thermogravimetrischer Analyse wurden in einer Vorstudie jeweils 100 mg Probe in einer Thermowaage in Luftatmosphäre auf 1000 °C erhitzt und kontrolliert auf Raumtemperatur abgekühlt, anschließend die Thermogramme ausgewertet sowie erneut mit mineralogischen Methoden (Röntgenpulverdiffraktometrie, Auflichtmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie am Dickschliff und Punktmessungen mittels EDS-System der Elektronenstrahlmikrosonde) untersucht.

Nach einer Charakterisierung der Produkte aus der thermogravimetrischen Analyse wurden 12 als besonders geeignet erscheinende Sauerstoffträger für die Hauptstudie ausgewählt, die zudem ein möglichst breites Spektrum an verschiedenen Eisenerztypen abdecken. So konnte im Rahmen dieser Arbeit eine **Klassierung** der Erze neu eingeführt werden: Für die Klasse der **Magnetit-dominierten Eisenerze** sind dies Magnetiterz, Maphopha (RSA), Magnetiterz, Thách Khê (SGA), Magnetiterz, Afrika (DH) und Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK), für die Klasse der **Hämatit-dominierten Eisenerze** Hämatiterz, Baffinland (SGA), Hämatiterz, Sishen (TK), Roter Glaskopf, Toulkine (IMI), MIOX ME400, Waldenstein (KMI) und Hämatiterz, Norwegen (DH), für die Klasse der **Nebengestein-dominierten Eisenerze** Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA) und Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA) und für die Klasse der **Ilmenit-dominierten Eisenerze** Ilmeniterz, Capel (IFK).

Eine Thermowaage wurde für eine schnelle Umschaltung von Brenngas zu Luft um eine manuelle Gasmischstation erweitert. Hierzu wurden die Proben unter Luftatmosphäre auf 900 °C erhitzt und sukzessive von 0,5, 1,0, 5,0 auf bis zu 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mit CH₄ reduziert und mit Luft oxidiert und je nach Reduktion (bei 0,5 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen) oder Oxidation (bei 1,0 und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen) als letztem Schritt unter Stickstoff- oder Luftatmosphäre abrupt abgekühlt. 0,0 Red.-Ox.-Zyklen beschreiben eine Aufheizung auf 900 °C mit anschließender Halte- und Abkühlphase unter Luftatmosphäre. Auch diese Proben wurden mit den genannten mineralogischen Methoden untersucht und konnten anschließend mit den Ausgangsproben verglichen werden, um Aufschluss über die abgelaufenen Reaktionen zu erhalten.

Von den in der Hauptstudie mittels Auswertung der Thermogramme, Röntgenpulverdiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie, Punktmessungen mittels EDS-System der Elektronenstrahlmikrosonde und Elektronenstrahl-Mikrosondenanalytik am Dickschliff (wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDS)) zur Erstellung von Elementverteilungskarten, Rasterelektronenmikroskopie und Mikro-Raman-Spektroskopie am Streupräparat untersuchten Proben zeigen sieben ei-

nen Masseverlust von über 10 % bei der Reduktion und einen vergleichbaren Wert bei der Oxidation. Damit erreichen sie eine sehr gute Sauerstofftransportkapazität und eine hohe Reaktivität mit CH_4 . Dies sind Magnetiterz, Maphopha (RSA), Magnetiterz, Thạch Khê (SGA), Roter Glaskopf, Toulkine (IMI), MIOX ME400, Waldenstein (KMI), Hämatiterz, Norwegen (DH), Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA) und Ilmeniterz, Capel (IFK). Bei den Proben Magnetiterz, Maphopha (RSA) und Roter Glaskopf, Toulkine (IMI) bildete sich in der Thermowaage bei 14,5 Red.-Ox.-Zyklen eine Deckschicht aus, die zahlreiche Körner miteinander verbindet. Die Proben Magnetiterz, Afrika (DH), Hämatiterz, Baffinland (SGA) und Hämatiterz, Sishen (TK) bleiben mit etwas unter 10 % Sauerstofftransportkapazität hinter diesen Werten zurück, die Proben Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK) und Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA) mit ca. 3 % hingegen deutlich. Eine grundsätzliche Eignung als Sauerstoffträger kann letztgenannten Proben dennoch bescheinigt werden. Auch wenn ihre Leistungsfähigkeit als Sauerstoffträger im Kraftwerk sehr begrenzt sein würde.

Die in der thermogravimetrischen Analyse an den Proben ablaufenden chemischen Reaktionen konnten mit bildgebenden und nicht bildgebenden Verfahren sichtbar gemacht werden. So bildete sich aus Magnetit bei der ersten Oxidation durch die Aufnahme von Sauerstoff (aus der umgebenden Luftatmosphäre) Hämatit. Bei der darauffolgenden Reduktion fand eine Abgabe von Sauerstoff und die damit verbundene Umwandlung von Hämatit in Magnetit, und weiter über Wüstit (Fe_{1-x}O) zum elementaren Eisen (Fe) statt. Lag elementares Eisen bei fortgesetzter Reduktion vor, konnte der aus dem Brenngas stammende Kohlenstoff (C) mit diesem Eisen zu Cohenit (Fe_3C) reagieren. Bei sehr langer Reduktion entstanden zudem Varietäten des Kohlenstoffs, wie bspw. amorpher Kohlenstoff (C), Graphit (C) und Graphen (C), als Abscheidung aus der Gasphase auf den Körnern. Bei der darauffolgenden Oxidation bildete sich zuerst Magnetit und anschließend Hämatit.

Lag Hämatit mit geringem Magnetit- oder Goethitgehalt ($\alpha\text{-FeOOH}$) vor, fand eine Umwandlung von Magnetit in Hämatit durch den Einbau von Sauerstoff aus der die Probe umgebenden Luftatmosphäre ins Kristallgitter des Probenmaterials statt, bei letzterer eine Entwässerung des Goethits und folglich die Bildung von Hämatit. Bei der darauffolgenden Reduktion erfolgte die Abgabe von Sauerstoff und eine damit verbundene Umwandlung von Hämatit in Magnetit, über Wüstit zum elementaren Eisen. Auch hier konnten Reaktionen mit Kohlenstoff stattfinden (s. o.). Die Probe Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA) zeigte zudem Reaktionen des Eisens mit Quarz, was zur Bildung von Fayalit (Fe_2SiO_4) führte.

Wurde Magnetit mit Ilmenit im Verhältnis 1 zu 4 nachgewiesen, wie bei der Probe Magnetiterz, Maphopha (RSA), entstand nach einer Reduktion als letzter Phase eines Red.-Ox.-Zyklus bei allen Versuchen sehr viel elementares Eisen. Nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen und einer verlängerten Reduktionsdauer bildete sich zudem Cohenit mit Kohlenstoff aus dem Brenngas. Ilmenit war bereits beim Aufheizen in Hämatit und Rutil (TiO_2) zerfallen, woraus sich Pseudobrookit (Fe_2TiO_5) bildete. Der ursprünglich vorhandene Magnetit begann sich parallel dazu in Hämatit umzuwandeln. Durch die sich direkt anschließende Reduktion reagierte der neu entstandene Hämatit wieder zu Magnetit, über Wüstit zum elementaren Eisen und durch den vorhandenen Kohlenstoff aus dem Brenngas bei langer Reduktionsdauer unter erneuter Gewichtszunahme zu Cohenit, wie dies nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen der Fall war. Nach einer Oxidation als letzter Phase eines Red.-Ox.-Zyklus entstand in der Hauptmasse immer ein hoher Hämatitanteil, zudem lagen Pseudobrookit und Rutil vor. Pseudobrookit kann sich bei der Reduktion wieder in Hämatit und Rutil umwandeln. Rutil bleibt dabei als titanhaltiges Endprodukt der Reduktion übrig, wird aber in die Reaktion mit Eisenoxid zu Pseudobrookit wieder mit einbezogen. Rutil ist demnach in der vorliegenden Probe durchaus eine CLC-aktive Komponente.

Bei einer Probenzusammensetzung von Ilmenit und Rutil im Verhältnis 9 zu 1 (Ilmeniterz, Capel (IFK)) verlief die Umwandlung von Ilmenit beim Aufheizen analog der zuletzt besprochenen Probe. Bei einer Reduktion als letzter Phase eines Red.-Ox.-Zyklus lag bei allen Versuchen, mit Ausnahme einer relativ kurz gewählten Reduktionsdauer, sehr viel elementares Eisen vor. Es traten auch bei dieser Probe Reaktionen zwischen Eisen und Kohlenstoff auf, so bildete sich bei lang gewählter Reduktionsdauer Cohenit. Auch Graphit konnte sich an der Kornoberfläche abscheiden. Nach einer Oxidation als letzter Phase eines Red.-Ox.-Zyklus lagen bei höherer Zyklenzahl Rutil, Hämatit und Pseudobrookit vor. Der Rutilgehalt schwankte deutlich zwischen Oxidation und Reduktion, was die CLC-Aktivität von Rutil, wie auch von Titanoxid (Ti_3O_5), das sowohl nach Oxidationen als auch Reduktionen nachgewiesen werden konnte, bestätigt.

Die als besonders geeignet erscheinende Probe MIOX ME400, Waldenstein (KMI) konnte in der Testanlage des Instituts für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik der Universität Stuttgart (IFK) CLC-Kraftwerksbedingungen (850 °C beim Luft-/Oxidationsreaktor und 920 °C beim Brennstoff-/Reduktionsreaktor) einer Vergleichsstudie unter Kraftwerksbedingungen ausgesetzt werden. Diese wurde ebenso mit den genannten mineralogischen Methoden charakterisiert, um die Vergleichbarkeit zwischen thermogravimetrischer Analyse und den Realbedingungen im Kraftwerk zu überprüfen. Die im Brennstoff-/Reduktionsreaktor verbrannte Steinkohle stammt aus der Grube Göttelborn im Saarland. Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse sind vergleichbar mit

den aus der Testanlage gewonnenen, wenngleich die Proben aus der Testanlage tlw. stark verunreinigt waren. Dies impliziert, dass die bspw. bei den Proben Magnetiterz, Maphopha (RSA) und Roter Glaskopf, Toulkine (IMI) nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der Thermowaage gebildeten Deckschicht, die mehrere Partikel miteinander verkitten kann (s. o.), in der CLC-Testanlage wahrscheinlich wegen der Bewegung der Partikel in der Wirbelschicht nicht auftreten. Die Erze scheinen demnach als Sauerstoffträger geeignet zu sein.

Auch die Erarbeitung eines für jeden möglichen Sauerstoffträger wiederholbaren systematisch aufgebauten Untersuchungsgang mit gängigen mineralogischen Methoden zur Charakterisierung von Mineralen und Werkstoffen konnte umgesetzt werden, s. o. Damit kann jeder Sauerstoffträger bereits vor seiner Einbringung ins Kraftwerk verlässlich mit mineralogischen Methoden auf seine mögliche Eignung geprüft werden.

Mit der Entwicklung eines systematischen, für alle Sauerstoffträger anwendbaren, Untersuchungsgangs wurde eine fundamentale Methode zur Visualisierung der inhärenten chemischen Reaktionen bei wiederholender sukzessiver Reduktion und Oxidation geschaffen. Unter ihrer Anwendung wurden die hier einbezogenen Proben charakterisiert, wobei sich sieben von 12 Proben der Hauptstudie (aufgrund der formulierten Anforderungskriterien) als Sauerstoffträger besonders geeignet erwiesen: Magnetiterz, Maphopha (RSA), Magnetiterz, Thạch Khê (SGA), Roter Glaskopf, Toulkine (IMI), MIOX ME400, Waldenstein (KMI), Hämatiterz, Norwegen (DH), Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA) und Ilmeniterz, Capel (IFK).

Abstract

Chemical Looping Combustion (CLC) is a large-scale combustion technology for power generation in power plants. It is one of the carbon sequestration processes for "Carbon Dioxide Capture and Storage" (CCS). The flue gas consists mainly of water vapor and CO₂. The mineral ilmenite hitherto used as an oxygen carrier for CLC is relatively rare in comparison with other ores. Synthetically produced oxygen carriers, however, are more expensive and therefore uneconomical.

The PhD topic should detect both well-available and economical alternatives of natural oxygen carriers for CLC. The aim of the work was the identification of environmentally neutral natural oxygen carriers for CLC power plants. As examining material, for example, partly self-collected samples of iron ores were used. They consist mainly of either magnetite (Fe₃O₄) (South Africa, Norway, Brazil and Vietnam), hematite (Fe₂O₃) (Austria, Mauritania and Germany) or ilmenite (FeTiO₃) (Australia).

For the investigations, the quality criteria for the effectiveness of CLC and power station design were used. The following criteria for the power plant process were to be met: high abrasion resistance, high reactivity with fuel gases at 900 °C, in particular methane (CH₄), high oxygen transport capacity with approximately 10 % mass loss during reduction, high reactivity with atmospheric oxygen during oxidation and a melting point of at least 1000 °C under oxidizing conditions.

Another research goal was the elucidation of the ongoing processes of reduction or oxidation reactions in the individual oxygen carriers under simulated power plant conditions (reactor atmosphere: air alternating with CH₄, temperature: 900 °C, pressure: approximately 1 bar = 1013,25 hPa). This led to further questions: Which reactions occur? Whether these run from the grain center to the grain edge, vice versa or at all points uniformly and whether it comes to the formation of melts? A selection of 27 out of about 50 oxygen carriers obtained for this purpose was characterized by quantitative X-ray fluorescence analysis and X-ray powder diffraction and brought to the required particle size range (125 und 250 μm) for CLC. Subsequently, these prepared raw samples were analyzed with the methods of multi-phase carbon and water determination, X-ray powder diffractometry, scanning electron microscopy on strewn slides and scanning electron microscopy and reflected light microscopy on the thick section and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) of the electron beam microprobe and compared with the starting compositions measured by X-ray powder diffractometry. By thermogravimetric analysis, in a preliminary study, quantities of 100 mg were heated to 1000 °C in a thermobalance in air atmosphere and cooled to room temperature.

Afterwards the thermograms were evaluated by mineralogical methods (X-ray powder diffractometry, reflected light microscopy, scanning electron microscopy and point measurements with the EDS of the electron beam microprobe).

After characterization of the products from the thermogravimetric analysis, 12 suitable oxygen carriers were selected for the main study, which also cover the widest possible range of different types of iron ore. Thus, in the context of this work, a **classification** of the ores could be newly introduced: For the class of **magnetite-dominated iron ores** these are Magnetiterz, Maphopha (RSA), Magnetiterz, Thạch Khê (SGA), Magnetiterz, Afrika (DH) and Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK), for the class of **hematite-dominated iron ores** Hämatiterz, Baffinland (SGA), Hämatiterz, Sishen (TK), Roter Glaskopf, Toulkine (IMI), MIOX ME400, Waldenstein (KMI) and Hämatiterz, Norwegen (DH), for the class of the **adjoining-rock-dominated iron ores** Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA) and Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA) and for the class of the **ilmenite-dominated iron ores** Ilmeniterz, Capel (IFK).

A thermobalance has been extended by a manual gas mixing station for a quick switch from fuel gas to air. For this, the samples were heated to 900 °C under air atmosphere and successively reduced from 0,5, 1,0, 5,0 to up to 14,5 redox cycles with CH₄ and oxidized with air and, depending on the reduction (at 0,5 and 14,5 redox cycles) or oxidation (at 1,0 and 5,0 redox cycles) as a final step is quenched under a nitrogen or air atmosphere. 0,0 redox cycles describe a heating to 900° C with subsequent holding and cooling off phase under air atmosphere. These samples were also analyzed by the mentioned mineralogical methods and then compared with the original samples to obtain information about the reactions.

From those samples probed in the main study by evaluation of the thermograms, X-ray powder diffractometry, scanning electron microscopy, point measurements with the EDS of the electron beam microprobe and electron beam microprobe analysis on the thick section (wavelength dispersive X-ray spectroscopy (WDS)) for the preparation of element distribution maps, scanning electron microscopy and micro Raman spectroscopy on strewn slides seven show a mass loss of over 10 % in the reduction and a comparable value in the oxidation. Thus, they achieve a very good oxygen transport capacity and a high reactivity with CH₄. These are Maphopha (RSA), Magnetiterz, Thạch Khê (SGA), Roter Glaskopf, Toulkine (IMI), MIOX ME400, Waldenstein (KMI), Hämatiterz, Norwegen (DH), Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA) and Ilmeniterz, Capel (IFK). For Magnetiterz, Maphopha (RSA) and Roter Glaskopf, Toulkine (IMI) a cover layer that combines numerous grains has formed after 14,5 redox cycles. The samples Magnetiterz, Afrika (DH), Hämatiterz, Baffinland (SGA) and Hämatiterz, Sishen (TK) lag behind these values with slightly less than

10 % oxygen transport capacity, the samples Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK) and Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA) with about 3 %, however, clearly. A basic suitability as an oxygen carrier, can still be certified for the last-mentioned two samples. Although their performance as oxygen carriers in the power plant would be very limited.

The chemical reactions that took place during the thermogravimetric analysis of the samples could be visualized using imaging and non-imaging techniques. For example, magnetite formed hematite on the first oxidation due to the absorption of oxygen (from the surrounding air atmosphere). The subsequent reduction involved the release of oxygen and the transformation of hematite into magnetite, and then via wustite (Fe_{1-x}O) to the elemental iron (Fe). If elemental iron was present, the carbon (C) originating from the fuel gas could react with continued reduction with this iron to form cohenite (Fe_3C). After a very long reduction, varieties of carbon, such as amorphous carbon (C), graphite (C) and graphene (C), were also formed as deposits from the gas phase on the grains. In the subsequent oxidation first magnetite and then hematite formed.

If hematite with a low magnetite or goethite content ($\alpha\text{-FeOOH}$) was present, the transformation of magnetite into hematite by the addition of oxygen from the air atmosphere surrounding the sample into the crystal lattice of the sample material took place, in the latter case a dewatering of the goethite and consequently the formation of hematite. In the subsequent reduction, the release of oxygen and an associated transformation of hematite into magnetite, via wustite to the elemental iron occurred. Again, reactions could take place with carbon (see above). In addition, the sample Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA), showed reactions of the iron with quartz, which led to the formation of fayalite (Fe_2SiO_4).

If magnetite was detected with ilmenite in a ratio of 1 to 4, as in the Magnetiterz, Maphopha (RSA) sample, after a reduction as the last phase of a redox cycle, very much elemental iron was formed in all experiments. After 0,5 redox cycles and a prolonged reduction period, cohenite with carbon was also formed from the fuel gas. Ilmenite had already decomposed into hematite and rutile (TiO_2) during heating, resulting in pseudobrookite (Fe_2TiO_5). The original magnetite began to convert into hematite at the same time. By the following reduction, the newly formed hematite reacted again to magnetite, via wustite to the elemental iron and by the carbon from the fuel gas formed cohenite a long reduction period given the sample gained weight, as already observed after 0,5 redox cycles. After oxidation as the last phase of a redox cycle, a high hematite content was always present, pseudobrookite and rutile could also be detected. Pseudobrookite can turn back into hematite and rutile during reduction. Rutile remains as a titanium-containing end product of the reduction, but is included in the reaction with iron oxide to pseudobrookite again. Rutile is quite a CLC-active component therefore in the present sample.

In a sample composition of ilmenite and rutile in a ratio of 9 to 1 (Ilmeniterz, Capel (IFK)), the conversion of ilmenite during heating proceeded analogously to the last sample discussed. With a reduction as the last phase of a redox cycle, except for a relatively short reduction period, produced a large amount of elemental iron. Reactions between iron and carbon also occur in this sample, so cohenite was formed after a long reduction period. Graphite could also be deposited on the grain surface. After oxidation as the last phase of a redox cycle, rutile, hematite and pseudobrookite were present at higher numbers of cycles. The rutile content varied significantly between oxidation and reduction, confirming the CLC activity of rutile, as well as titanium oxide (Ti_3O_5), which could be detected after both oxidation and reduction.

The sample MIOX ME400, Waldenstein (KMI), which appeared to be particularly suitable, was tested under CLC power plant conditions (850 °C in the air reactor and 920 °C in the fuel reactor in the test facility of the Institute of Combustion and Power Plant Technology of the University of Stuttgart (IFK)) in a comparative study. The sample was also characterized by the above mentioned mineralogical methods to check the comparability between thermogravimetric analysis and the real conditions in the power plant. The coal burned in the fuel reactor originates from the Göttelborn mine in Saarland. The results of the thermogravimetric analysis are comparable with those obtained from the test facility, although the samples from the test facility were often heavily contaminated. This implies that, for example, for the samples Magnetiterz, Maphopha (RSA) and Roter Glaskopf, Toulkine (IMI) after 14,5 redox cycles in the thermobalance, a cover layer which can cement several particles together (see above), are unlikely to occur in the CLC test facility due to the movement of the particles in the fluidized bed. The ores therefore seem to be suitable as an oxygen carrier.

The development of a systematically structured investigation path with common mineralogical methods for the characterization of minerals and materials that can be repeated for every possible oxygen carrier could also be implemented. Thus, each oxygen carrier can be reliably tested for its possible suitability with mineralogical methods even before it is used in the power plant.

With the development of a systematic investigation path applicable to all oxygen carriers, a fundamental method for the visualization of the inherent chemical reactions with repeated successive reduction and oxidation was created. Using this investigation path, the samples included here were characterized, with seven of 12 samples of the main study (due to the formulated criteria of requirement) being particularly suitable as oxygen carriers: Magnetiterz, Maphopha (RSA), Magnetiterz, Thạch Khê (SGA), Roter Glaskopf, Toulkine (IMI), MIOX ME400, Waldenstein (KMI), Hämatiterz, Norwegen (DH), Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA) and Ilmeniterz, Capel (IFK).

1 Einführung

In dieser Arbeit werden natürliche Alternativen zu künstlich hergestellten Sauerstoffträgern für Chemical Looping Combustion (CLC)-Kraftwerke aufgezeigt, die bislang nicht systematisch erforscht wurden.

CLC ist eine junge großtechnische Verbrennungstechnologie zur Stromerzeugung mittels Dampfturbine in Kraftwerken. Das Rauchgas besteht dabei hauptsächlich aus Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid (CO_2). CLC arbeitet mit gekoppelten Wirbelschichtreaktoren und zählt zu den CO_2 -Abscheidungsverfahren für „Carbon Dioxide Capture and Storage“ (CCS). CCS umfasst sowohl die CO_2 -Abscheidung als auch die -Speicherung.

1. Natürlicher Ursprung	CLC bietet ggü. allen anderen CO_2 -Abscheidungsverfahren entscheidende Wettbewerbsvorteile. So werden für die Trennung von Rauchgas und CO_2 keine zusätzliche Energie und keine weiteren Einrichtungen benötigt (vgl. Lyngfelt 2014) und CO_2 zur direkten Weiterverwertung (bspw. Methanisierung; vgl. hierzu Sterner und Stadler 2014, S. 336) produziert. Der theoretische Wirkungsgradverlust ist mit 2 bis 3 % daher sehr gering und wird zudem nur durch die Verdichtung und Verflüssigung des CO_2 -Gases verursacht (vgl. VGB Power-Tech e. V. 2004, S. 46). Für eine reale Anlage mit einer Leistung von $1000 \text{ MW}_{\text{th}}$ und Verwendung von Festbrennstoffen ließ sich ein Wirkungsgrad von 96,1 % errechnen (vgl. Lyngfelt und Leckner 2015). Auch wird die Produktion von Stickoxiden (NO_x) prozessbedingt vermieden. Als einem für den Klimaschutz weiteren bedeutenden Punkt kommt durch den direkten Einsatz von Biomasse oder aus Biomasse erzeugtem Brenngas hinzu, dass der Atmosphäre CO_2 dauerhaft entzogen und der durch Eintrag von CO_2 in die Atmosphäre verursachte Treibhauseffekt auf ein niedrigeres Niveau gebracht werden kann.
2. Umweltneutralität	
3. Hohe Reaktivität mit CH_4 , CO und H_2 bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$	
4. Hohe Sauerstofftransportkapazität	
5. Temperaturstabilität bis mindestens $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ bei der Oxidation	
6. Rohpartikeldurchmesser von nicht weniger als $250 \text{ }\mu\text{m}$	
7. Gute Abriebfestigkeit	
8. Hohe Verfügbarkeit	
9. Gutes Preis-/Leistungsverhältnis	
10. Direkte Weiterverwertbarkeit	
Tab. 1-1	Die Anforderungskriterien für die Auswahl der Sauerstoffträger

Das maßgeblich in Pilotanlagen verwendete Referenzmaterial für CLC, das Mineral Ilmenit (FeTiO_3), ist im Vergleich mit anderen Erzen relativ selten (vgl. Mindat.org 2017a), so ist bspw. von Magnetit (Fe_3O_4) die dreifache Anzahl an Mineralfundorten weltweit nachgewiesen (vgl. Min-

Das maßgeblich in Pilotanlagen verwendete Referenzmaterial für CLC, das Mineral Ilmenit (FeTiO_3), ist im Vergleich mit anderen Erzen relativ selten (vgl. Mindat.org 2017a), so ist bspw. von Magnetit (Fe_3O_4) die dreifache Anzahl an Mineralfundorten weltweit nachgewiesen (vgl. Min-

dat.org 2017b). Die schon seit 2004 erfolgreich verwendeten und zudem gut untersuchten Nickeloxide (vgl. Lyngfelt 2004) sind jedoch nicht umweltfreundlich (vgl. GESTIS-Stoffdatenbank 2018a). Nur wenige natürliche Sauerstoffträger sind bislang im Kraftwerk getestet worden, wie bspw. Ilmenit (vgl. Cuadrat et al. 2012a, 2012b; Thon et al. 2012; Markström et al. 2013, 2014), Hämatit (Fe_2O_3) (vgl. Gu et al. 2011; Mattisson et al. 2001; Xiao 2010), Manganerz (vgl. Linderholm et al. 2012), Biotit ($\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$), Olivin ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$) und Eisenhydroxid ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) (vgl. Fossdal 2011) von unterschiedlichen, teilweise nicht näher spezifizierten Lokalitäten. Viele davon, wie bspw. Magnetit (Fe_3O_4), Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$) oder Kombinationen verschiedener Fe-Minerale, wie sie in Erzen auftreten, sind nur unzureichend untersucht (vgl. Adánez et al. 2012).

Gerade wirtschaftliche Aspekte dürften für den Erfolg von CLC entscheidend sein. Der Preis für eine trockene metrische Tonne Eisenerz mit einem Fe-Gehalt von ca. 62 % liegt zum Fertigstellungszeitpunkt dieser Schrift bei ca. 65 Euro (vgl. Deutsche Börse AG 2018). Die Kosten für synthetisch hergestellte Sauerstoffträger aus einer Kombinationen inerter Bindermaterialien und einer Metalloxidkomponente liegen hingegen pro Tonne bei ca. 20.000 Euro. Aus diesem Grunde wurde das Untersuchungsmaterial in dieser Studie auf Proben natürlichen Ursprungs eingegrenzt. Auch die Einbeziehung weiterer Kostenpunkte, wie bspw. die Aufbereitung des Rohmaterials für die Anwendbarkeit im Kraftwerk, sollte einen Tonnenpreis ermöglichen, der weit unter dem der synthetischen Sauerstoffträger liegt. Auch können natürliche Sauerstoffträger nach der Verwendung im Kraftwerk direkt verhüttet werden. Für die Entsorgung synthetisch hergestellter Sauerstoffträger fallen hingegen weitere Kosten in unbekannter Höhe an.

Im Zentrum des Interesses lag bisher vielmehr die Entwicklung von CLC-Testanlagen selbst, wie bspw. bei Sozinho (2012), der die verwendeten Sauerstoffträger mit „natural ore“ bezeichnet, jedoch nicht weiter spezifiziert. Das zentrale Forschungsziel der Arbeit ist die Identifikation und Spezifikation umweltneutraler natürlicher Sauerstoffträger für CLC-Kraftwerke nach den in Tab. 1-1 genannten Anforderungskriterien. Diese Anforderungskriterien sind entsprechend ihrer Relevanz für den Gang dieser Dissertation sortiert. Während die Kriterien 1 und 2 der Materialauswahl dienen, werden die Kriterien 3 bis 8 im Rahmen der Experimentalstudien dieser Arbeit systematisch am Material untersucht. Sie bedingen damit eine weitere Eingrenzung des Untersuchungsmaterials hinsichtlich seiner potenziellen Eignung für CLC-Kraftwerke. Die Kriterien 9 und 10 werden als allgemeine Voraussetzungen für die Anwendbarkeit in der industriellen Praxis behandelt (s. Tab. 1-1).

Die zentrale Fragestellung für diese Arbeit lautet wie folgt (s. Tab. 1-2):

<i>„Welche Sauerstoffträger sind (unter Berücksichtigung der Anforderungskriterien, s. Tab. 1-1) geeignet für CLC und wie können diese spezifiziert werden?“</i>	
Tab. 1-2	Zentrale Fragestellung der Arbeit

Die Anforderungen des natürlichen Ursprungs und der Umweltneutralität treffen insbesondere für Erze zu. Das Erfordernis der Umweltneutralität ergibt sich aus dem Verfahren an sich. CLC ist, verglichen mit der in Verbrennungskraftwerken etablierten Bauart, eine umweltfreundlichere Art der Stromerzeugung. Sowohl die Verwendung nicht umweltneutraler Materialien im Verbrennungsprozess als auch die prozess- oder brennstoffabhängige Erzeugung nicht umweltneutraler Stoffe (auch im Rauchgas, mit Ausnahme von CO₂) ist nach ökologischen Gesichtspunkten unerwünscht – auch im Hinblick auf die zu erwartenden hohen Folgekosten, die sich negativ auf den Strompreis auswirken würden. Dies impliziert den Ausschluss von als umweltgefährlich eingestuften Stoffen als Sauerstoffträger. Im engeren Sinne sind damit auch Stoffe als Sauerstoffträger auszuschließen, die bei ihrer Freisetzung negative Auswirkungen auf Mensch, Tier und Pflanzen haben können.

Für die Untersuchungen wurden, neben den beiden oben genannten, die Gütekriterien der Effektivität für CLC und die für CLC charakteristische Kraftwerkseignung eines Sauerstoffträgers zu Grunde gelegt, s. Tab. 1-1, Kriterien 3 bis 7. Die hohe Reaktivität der Sauerstoffträger mit CH₄, CO und H₂ bei einer Temperatur von 900 °C, bei besonderer Beachtung von CH₄ (3), wird für eine gute Umsetzung des jeweiligen Brennstoffs im Reaktor benötigt, ebenso wie eine hinreichende Sauerstofftransportkapazität (4) der Sauerstoffträger, die ca. 10 % Masseverlust bei der Reduktion und einen vergleichbaren Wert bei der Oxidation erwarten lassen. Die geforderte Temperaturstabilität bei der Oxidation von mindestens 1000 °C (5) berücksichtigt einerseits die mögliche Gefahr der Beschädigung des Kraftwerks durch die Bildung von Schmelzen. Andererseits ist eine höhere Temperaturstabilität der Sauerstoffträger insoweit relevant, als höhere Temperaturen im Kraftwerk auch einen höheren Gesamtwirkungsgrad des Kraftwerksprozesses bedingen. Der Rohpartikeldurchmesser von mindestens 125 µm (6) ist erforderlich, da sich bei kleineren Ausgangsgrößen die Haltbarkeit der Sauerstoffträger im Kraftwerk drastisch verkürzen könnte, abhängig von ihrer Abriebfestigkeit (7) und der Tatsache, dass Partikel unter einem bestimmten Korndurchmesser mit dem Abgasstrom aus dem Prozess entfernt werden. Korndurchmesser von 250 µm bis 125 µm gelten aufgrund ihrer sehr guten Fluidisierbarkeit in der Wirbelschicht (vgl. Geldart 1973) als ideal. Die Kriterien 8 und 9 sind von der Kraftwerkseignung des Materials abhängig. Aufgrund des zu erwartenden hohen Bedarfs an Sauerstoffträgern bei der Einbringung in ein CLC-Kraftwerk und

dem Wunsch, dieses Kraftwerk für eine möglichst lange Zeit ohne Wechsel des Sauerstoffträgers zu betreiben, ist eine hohe Verfügbarkeit der Sauerstoffträger (8) unerlässlich. Ein gutes Preis-Leistungs-Verhältnis der Sauerstoffträger (9) wirkt sich schlussendlich auch auf die absoluten Erzeugungskosten pro Kilowattstunde Strom aus, die über die Einführung eines Energieverfahrens und seine Beständigkeit auf dem Markt entscheiden. Die direkte Weiterverwertbarkeit (10), bspw. des reduzierten Sauerstoffträgers in Hüttenwerken (vgl. Hein et al. 2011), wirkten sich dabei positiv auf das Preis-/Leistungsverhältnis aus und dienen dem Umweltschutz.

Mit dieser Arbeit soll eine Methode erarbeitet werden, mit der Sauerstoffträger in wiederholbarer Systematik durch mineralogische Untersuchungen charakterisiert werden können. Mit ihrer Hilfe werden die Minerale und Werkstoffe identifiziert und hinsichtlich Texturen (Reaktionsgefüge) spezifiziert.

Daraus ergibt sich die zweite Hauptfragestellung dieser Arbeit:

<i>„Mit welcher systematisch wiederholbaren, mineralogischen Untersuchungsabfolge können die Minerale der Sauerstoffträger identifiziert und spezifiziert sowie auf die Erfüllung ihrer Anforderungskriterien (s. Tab. 1-1) untersucht werden?“</i>	
Tab. 1-3	Zweite Hauptfragestellung der Arbeit

Mit dieser systematischen Versuchsabfolge soll jeder Sauerstoffträger bereits vor seiner Einbringung ins Kraftwerk verlässlich auf seine Eignung überprüft werden können. Ein einheitliches Vorgehen diesbezüglich existiert in der mineralogischen, materialwissenschaftlichen und ingenieurwissenschaftlichen Literatur bislang nicht.

Schließlich sollen die ablaufenden Prozesse der Reduktions- bzw. Oxidations-Reaktionen bei den einzelnen Sauerstoffträgern unter simulierten Kraftwerksbedingungen und in einem CLC-Versuchskraftwerk analysiert werden:

<i>„Welche Prozesse laufen bei den Reduktions- bzw. Oxidations-Reaktionen der Sauerstoffträger unter simulierten Kraftwerksbedingungen ab?“</i>	
Tab. 1-4	Dritte Hauptfragestellung der Arbeit

Hieraus ergeben sich weiterführende Arbeitsfragen, nämlich ob diese Reaktionen vollständig, vom Kornzentrum zum Kornrand, umgekehrt oder an allen Stellen gleichförmig ablaufen. Es wird untersucht, ob sich Schmelzen bilden, die Reaktionen mit dem Abkühlen zum Stillstand kommen und der Zustand der Sauerstoffträger bei der Entnahme aus dem Kraftwerk konserviert wird. Auch

sind mögliche Veränderungen der Sauerstofftransportkapazität der Sauerstoffträger mit zunehmender Zyklenzahl zu klären, verbunden mit der Frage, ob die jeweilige Aufenthaltsdauer in den Wirbelschichtreaktoren mit zunehmender Zyklenzahl oder nach einer Anfangsaktivierung verkürzt werden können, um den für die Reduktion der Sauerstoffträger benötigten Brennstoff zu sparen.

Mit der vorliegenden Arbeit wird eine Vielzahl offener Fragen hinsichtlich der CLC-Forschung systematisch bearbeitet. Sie könnte somit entscheidend zum Potenzial beitragen, CLC aus dem Stadium der Experimentalforschung hin zu einer marktfähigen Alternative in der industriellen Anwendung zu überführen.

2 Aufbau der Dissertationsschrift

Die Dissertationsschrift gliedert sich in elf Kapitel. Nachdem in die Problem- und Zielstellung der Dissertationsschrift eingeführt (s. Kap. 1) und ihr Aufbau dargelegt wurde (dieses Kapitel), soll Kapitel 3 schrittweise auf das Thema der Arbeit, Sauerstoffträger für CLC (s. Kap. 3.4), hinführen. Kapitel 3.1 befasst sich mit der Klimabeeinflussung durch den Menschen und der Rolle der Verstromung fossiler und erneuerbarer Energieträger durch Verbrennung. Kapitel 3.2 zeigt technische Lösungen zur Reduktion der CO₂-Emissionen bei der Energieproduktion mit grundlastfähigen, auf Verbrennung basierenden Anlagen auf. Das darauffolgende Kapitel 3.3 führt in das CLC-Verfahren ein, dessen großtechnische Anwendung einen direkten Einfluss auf die Intensität der anthropogenen Klimabeeinflussung (s. Kap. 3.1) hätte und daher einen vielversprechenden Lösungsansatz für die Probleme der Stromerzeugung der Gegenwart darstellt.

Die zur Anwendung kommenden Untersuchungsprinzipien und verwendeten Geräte und Anlagen werden in Kapitel 4 beschrieben. Mit Hilfe der experimentellen Versuchsabfolge laut Kapitel 5 soll die Eignung ausgewählter eisenhaltiger Erze als Sauerstoffträger festgestellt und die in den einzelnen möglichen Sauerstoffträgern ablaufenden Prozesse bei Reduktion und Oxidation mit mineralogischen Untersuchungsmethoden, insbesondere auch den bildgebenden, deutlich gemacht werden. In Kapitel 4 werden die Untersuchungsprinzipien, einschließlich der zu verwendenden Geräte und deren Funktionen erläutert. Nach der Beschaffung möglicher Sauerstoffträger (s. Kap. 5.1.1) wird zuerst die Charakterisierung des Rohmaterials (s. Kap. 5.1.3) und dessen Aufbereitung (s. Kap. 5.1.4) für die Vor- und Hauptstudie beschrieben. Das Produkt der Aufbereitung erfährt eine mineralogische Charakterisierung (s. Kap. 5.1.5). Bei der Vorstudie (s. Kap. 5.2) handelt es sich um einen Aufheizversuch der aufbereiteten Proben auf 1000 °C. In der Hauptstudie wird eine Auswahl aus dem am besten geeignet erscheinenden aufbereiteten Probenmaterial auf 900 °C erhitzt und im Wechsel reduziert (ca. 10 bis 15 Minuten) und oxidiert (ca. 5 bis 10 Minuten), wie dies unter realen CLC-Bedingungen in einem Versuchskraftwerk der Fall wäre. Die Thermogramme werden (s. Kap. 5.2.3 und 5.3.4), wie die erhitzten Proben auch, mit Hilfe mineralogischer Methoden untersucht (s. Kap. 5.2.4 und 5.3.5). Der Vergleich zwischen in der Hauptstudie erhaltenen Proben mit denen in einem CLC-Versuchskraftwerk des Instituts für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik der Universität Stuttgart (IFK) erzeugten, folgt in Kapitel 5.4 in einer Vergleichsstudie unter Kraftwerksbedingungen. Die Proben werden wiederum mit mineralogischen Methoden untersucht (s. Kap. 5.3.5.1 bis 5.3.5.4).

Kapitel 6 liefert Erkenntnisse über die chemische Zusammensetzung (s. Kap. 6.4) und den Kohlenstoff- und Wassergehalt des Untersuchungsmaterials (s. Kap. 6.6). Um mögliche Veränderungen

des Gehalts einzelner Minerale bei der Aufbereitung festzustellen, wird das für die Vor- und Hauptstudie aufbereitete Material und der anfallende nicht nutzbare Rest auf seine Mineralzusammensetzung hin analysiert (s. Kap. 6.6 und 6.8). In Kapitel 6.9 werden die aufbereiteten Rohproben mittels bildgebender Untersuchungsmethoden (s. Kap. 6.9.1 bis 6.9.1) weiterführend beschrieben. Im Schlusskapitel (s. Kap. 6.10) werden alle Ergebnisse von Kapitel 6 zusammengeführt, diskutiert und für die Vorstudie geeignete Proben empfohlen.

Kapitel 7 liefert einerseits Ergebnisse der Vorstudie aus den Aufzeichnungen der thermogravimetrischen Analyse (TGA) (s. Kap. 7.1) und andererseits aus der mineralogischen Untersuchung der bei 1000 °C erzeugten Produkte (s. Kap. 7.2), die im Schlusskapitel 7.3 zusammengeführt und diskutiert werden, um die für die Hauptstudie am besten geeigneten Proben aus der Gesamtheit der vorliegenden zu ermitteln.

Kapitel 8 gliedert sich entsprechend den Erkenntnissen aus Abschnitt 6.9 in die Ergebnisse aus den Aufzeichnungen der TGA (s. Kap. 8.1 und 8.2), die mineralogische Untersuchung (s. Kap. 8.3) und Zusammenführung und Diskussion der Ergebnisse der Hauptstudie in Kapitel 8.4.

Für Kapitel 9 wird ein in den vorhergehenden Untersuchungen ausgewählter, besonders geeignet erscheinender potentieller Sauerstoffträger (Rohmaterial) unter Realbedingungen im CLC-Versuchskraftwerk des IFK getestet. Die im Kraftwerk erzeugten Proben werden mittels mineralogischer Methoden analysiert (s. Kap. 9.1 bis 9.4) und die Ergebnisse in Kapitel 9.5 zusammengeführt und besprochen. Dieser Schritt dient als Vergleichsstudie unter Kraftwerksbedingungen, mit dem Ziel, die simulierten Kraftwerksbedingungen der Hauptstudie (s. Kap. 8) mit den realen Bedingungen in einem CLC-Kraftwerk zu vergleichen.

Kapitel 10 fasst die Ergebnisse aus den Kapiteln 6 bis 9 als synoptische Zusammenschau aller durchgeführten Versuche und Untersuchungen zusammen, interpretiert die Ergebnisse und liefert die Antworten auf die verbliebenen Forschungsfragen des 1. Kapitels.

Das Kapitel 11 stellt die theoretischen Implikationen voran (s. Kap 11.1), den Nutzen für die Forschung, gefolgt von möglichen praktischen Auswirkungen (s. Kap 11.2), den Nutzen für bspw. die Industrie, den Klimaschutz etc. In Kap 11.3. werden Limitationen der Arbeit aufgezeigt und Empfehlungen für die zukünftige Forschung in diesem Themenfeld ausgesprochen.

3 Theoretische Fundierung und Forschungslage

In diesem Kapitel wird in vier Unterkapiteln auf das Thema der Arbeit, Sauerstoffträger für CLC (vgl. Kap. 3.4), hingeführt. Kapitel 3.1 befasst sich mit der Klimabeeinflussung durch den Menschen und der Rolle der Verstromung fossiler und erneuerbarer Energieträger durch Verbrennung. Kapitel 3.2 zeigt technische Lösungen zur Reduktion der CO₂-Emissionen bei der Energieproduktion mit grundlastfähigen, auf Verbrennung basierenden Anlagen auf. Das darauffolgende Kapitel 3.3 führt in das CLC-Verfahren ein, dessen großtechnische Anwendung einen direkten Einfluss auf die Intensität der anthropogenen Klimabeeinflussung (s. Kap. 3.1) hätte und daher einen vielversprechenden Lösungsansatz für die Probleme der Stromerzeugung der Gegenwart darstellt.

3.1 Anthropogene Klimabeeinflussung – Die Rolle der Verstromung fossiler und erneuerbarer Energieträger durch Verbrennung

Bei der Verbrennung von fossilen Energierohstoffen, wie Kohle, Erdöl und Erdgas, entsteht CO₂. Dieses fällt aufgrund seiner fossilen Herkunft in die Kategorie „black carbon“ (vgl. Sterner und Stadler 2014, S. 336). Der große Unterschied innerhalb der Mitglieder dieser Gruppe liegt darin, dass bei der Verbrennung von Öl und Gas deutlich weniger CO₂ pro Energieeinheit freigesetzt wird, als bei der Stein- und Braunkohleverbrennung. So werden bei der Erzeugung von 1 Kilowattstunde thermischer Energie aus Braunkohle 0,376 kg CO₂, aus Steinkohle 0,310 kg CO₂, aus Erdöl 0,273 kg CO₂ und aus Erdgas 0,180 kg CO₂ freigesetzt (vgl. Römpf 2000). CO₂ zählt zu den Mitverursachern des natürlichen und des anthropogenen Treibhauseffekts in der Erdatmosphäre, zusammen mit weiteren Treibhausgasen, wie z. B. Methan (CH₄) oder Lachgas (N₂O).

An der Spitze der Energierohstoffe zur Primärenergieversorgung der Welt liegen Erdöl, das bei der Verbrennung viel CO₂ produziert, mit einem Anteil von 31,7 %, bezogen auf das Jahr 2013 und Kohle mit 28,1 %. Klimaschonenderes Erdgas liegt mit 21,6 %, deutlich vor Biomasse, Biogas und Abfällen (9,7 %), gefolgt von Kernenergie mit 4,9 %, Wasserkraft mit 2,5 % und geothermischer Energie, Meeresenergie, Solar- und Windenergie mit 1,5 % (vgl. International Energy Agency 2017, S. 6). Vergleicht man diese Werte mit deren Anteilen an der weltweiten Stromproduktion, bezogen auf 2015, fällt auf, dass insbesondere der Kohle eine entscheidende Rolle bei der globalen Stromerzeugung zukommt, da diese mit einem Anteil von 39,3 % am häufigsten verstromt wird. Es folgen Erdgas (22,9 %), Wasserkraft (16,0 %), Kernenergie (10,6 %), „erneuerbare Energien“ (7,1 %) und Öl (4,1 %) (vgl. International Energy Agency 2017, S. 30). CO₂ aus nachwachsenden Rohstoffen fällt in die Kategorie „green carbon“ (vgl. Sterner und Stadler 2014, S. 336).

Bereits im Vierten Sachstandsbericht des Zwischenstaatlichen Ausschusses für Klimaänderungen der Vereinten Nationen (IPCC) von 2007, der den aktuellen wissenschaftlichen Kenntnisstand über die globale Erwärmung zusammenfassen sollte, werden mit einer Wahrscheinlichkeit von über 90 % die menschlichen Emissionen von CO₂ und anderer mengenmäßig weniger gravierender Treibhausgase als wichtigste Verursacher des Klimawandels angegeben. Der aktuelle Fünfte Sachstandsbericht des IPCC von 2013 bestätigt die erwarteten Entwicklungen der globalen Erwärmung von 2007 (vgl. Stocker und Qin 2013).

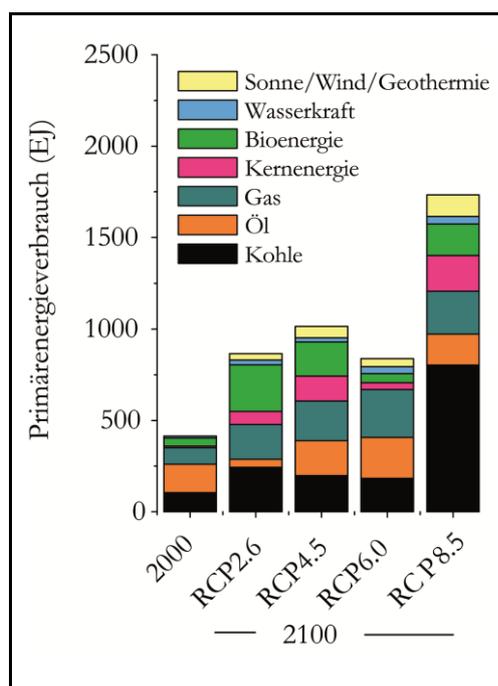


Abb. 3-1 Primärenergieverbrauch der Welt in Exajoule. Das linke Balkendiagramm zeigt den Primärenergieverbrauch im Jahr 2000. RCP2.6, RCP 4.5, RCP6.0 und RCP8.5 sind Szenarien für das Jahr 2100, wie sie mit dem Fünften Sachstandsbericht des IPCC eingeführt werden (eigene Darstellung nach van Vuuren et al. 2011).

Der Energieverbrauch der Welt steigt jährlich um ca. 2 %, verursacht hauptsächlich durch einen Mehrverbrauch in Entwicklungs- und Schwellenländern. So wurde etwa die Kohleproduktion zur Energieversorgung in China von 2001 auf 2002 um circa 29 % erhöht. Die weltweite Kohleproduktion wird daher voraussichtlich ausgeweitet werden. Abb. 3-1 zeigt den Primärenergieverbrauch im Jahr 2000 und den Primärenergieverbrauch der vier unterschiedlichen Szenarien der repräsentativen Konzentrationspfade (engl. Representative Concentration Pathways; RCP) für das Jahr 2100. Diese RCP bilden die Basis für die Berechnung der Temperaturveränderung bis zum Jahr 2100. Sie lösen die bislang verwendeten Szenarien aus dem IPCC-Sonderbericht über Emissions-Szenarien (engl. IPCC Special Report on Emissions Scenarios; SRES) ab, deren Schwerpunkt auf den emittierten Treibhausgasen lag. Die RCP-Szenarien fußen auf den Treibhausgaskonzentrationen und dem Strahlungsantrieb, also der Veränderung der Energiebilanz der Erde durch externe sozioökonomische Faktoren, wie bspw. Bruttosozialprodukt, Bevölkerungszunahme und Energieverbrauch. Der Strahlungsantrieb wird in W/m² angegeben und führt zur Benennung der vier RCP-Szenarien in RCP2.6, RCP 4.5, RCP6.0 und RCP8.5. Die Werte 2,6 W/m², 4,5 W/m², 6,0 W/m² und 8,5 W/m² beziehen sich auf die Zunahme des Strahlungsantriebs ggü. der vorindustriellen Zeit ab dem Jahr 1750 bis zum Jahr 2100. Diese vier RCP-Szenarien werden mit dem Erreichen einer globalen CO₂-Konzentration von 421 ppm bei RCP2.6, 538 ppm bei RCP 4.5, 670 ppm bei RCP6.0 und 936 ppm bei RCP8.5 zum Jahr 2100 errechnet. Die CO₂-Konzentration liegt im Mittel seit Juli 2015 über 400 ppm und schwankt im

Der Strahlungsantrieb wird in W/m² angegeben und führt zur Benennung der vier RCP-Szenarien in RCP2.6, RCP 4.5, RCP6.0 und RCP8.5. Die Werte 2,6 W/m², 4,5 W/m², 6,0 W/m² und 8,5 W/m² beziehen sich auf die Zunahme des Strahlungsantriebs ggü. der vorindustriellen Zeit ab dem Jahr 1750 bis zum Jahr 2100. Diese vier RCP-Szenarien werden mit dem Erreichen einer globalen CO₂-Konzentration von 421 ppm bei RCP2.6, 538 ppm bei RCP 4.5, 670 ppm bei RCP6.0 und 936 ppm bei RCP8.5 zum Jahr 2100 errechnet. Die CO₂-Konzentration liegt im Mittel seit Juli 2015 über 400 ppm und schwankt im

Jahresverlauf zwischen 397 ppm und 408 ppm, wie Messungen der Nationalen Ozean- und Atmosphärenbehörde (engl. National Oceanic and Atmospheric Administration; NOAA), einer US-amerikanischen Regierungsorganisation, am Mauna Loa (Hawaii) belegen. Dies ist damit die höchste CO₂-Konzentration seit dem Mittleren Miozän vor 14 Millionen Jahren (vgl. Zhang et al. 2013). Die Temperaturen steigen im Mittel bis zum Jahr 2100 bei RCP2.6 um 1 °C an ($\pm 0,7$ °C), 1,8 °C bei RCP 4.5 ($\pm 0,8$ °C), bei RCP6.0 2,2 °C ($\pm 0,9$ °C) und bei RCP8.5 3,7 °C ($\pm 1,1$ °C).

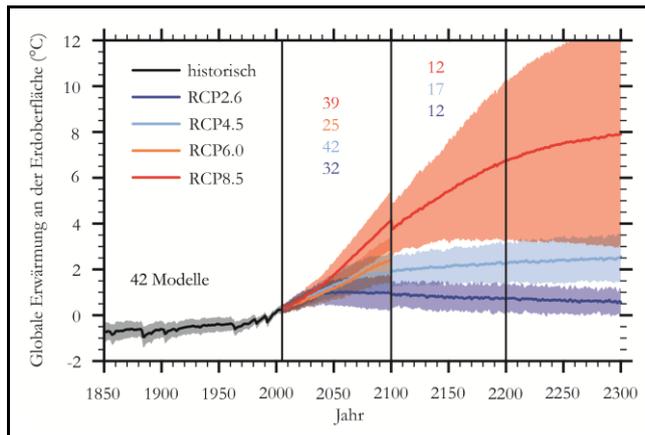


Abb. 3-2 Szenarien der globalen Erwärmung an der Erdoberfläche. Zu sehen sind die historische Temperaturentwicklung seit 1850 und die vier RCP-Szenarien, die bis zum Jahr 2100 gelten: RCP2.6, RCP 4.5, RCP6.0 und RCP8.5. Von 2100 bis 2300 gelten die erweiterten Konzentrationspfade. Dieser Wechsel im Jahr 2100 verursacht bei RCP8.5 einen Sprung. Die durchgezogenen Linien stellen die Mittelwerte der globalen Erwärmung an der Erdoberfläche dar. Die Schattierungen kennzeichnen die möglichen Abweichungen. Die Zahlen beziehen sich auf die Anzahl der Modelle, welche die Szenarien stützen (eigene Darstellung nach Stocker und Qin 2013, S. 89).

Es besteht zudem eine 80-prozentige Wahrscheinlichkeit, dass die Weltbevölkerung von derzeit 7,5 Mrd. Menschen bis zum Jahr 2100 auf 9,6 bis 12,3 Mrd. Menschen ansteigen wird (vgl. Gerland et al. 2014). Ein sehr starker Bevölkerungsanstieg lässt das RCP8.5-Szenario wahrscheinlich werden. Dieser Fall könnte zu einer Verdreifachung des Primärenergieverbrauchs und der CO₂-Emissionen führen. Bei einem deutlich geringeren Bevölkerungszuwachs erscheint das RCP2.6-Szenario realistisch. Über das Jahr 2100 hinaus gelten die erweiterten Konzentrationspfade (engl. Extended Concentration Pathways). Diese umfassen den Zeitraum vom Jahr 2100 bis zum Jahr 2300. Abb. 3-2 zeigt beim RCP8.5-Szenario für das Jahr 2300 eine mögliche Temperaturveränderung

ggü. dem Jahr 2000 von über 12 °C an. Unterschiede in den Szenarien bestehen besonders in dem Mischungsverhältnis der genutzten Primärenergie. Ein hoher Anteil an Kohle und Öl äußert sich in einem stärkeren Anstieg der CO₂-Emissionen, wohingegen ein hoher Gasanteil den CO₂-Gehalt der Atmosphäre weitaus langsamer zunehmen lässt. Einige RCP-Szenarien gehen von einem Wendepunkt aus, an dem die CO₂-Konzentration der Luft wieder sinkt.

Betrachten wir den bei der Erzeugung von thermischer Energie am stärksten CO₂-emittierenden Energierohstoff Kohle. Eine Tonne Steinkohleeinheiten (SKE) entspricht 1 t Steinkohle mit einem durch Verbrennung freisetzbaren Energiegehalt von ca. 29,3 Gigajoule (vgl. Römpf 1999, S. 2484). Verbrennt man 1 t Braunkohle, entspricht die freiwerdende Energiemenge ca. 0,3 t SKE. Die welt-

weit bekannten Kohlereserven (Braun- und Steinkohle) liegen bei ca. 705 Mrd. t SKE, die Ressourcen bei ca. 16.743 Mrd. t SKE. Basierend auf dem globalen Kohleverbrauch von 2014 von ca. 7,458 Mrd. t SKE, wäre die Versorgung mit Kohle bezogen auf die gesicherten Reserven für einen Zeitraum von ca. 100 Jahren gesichert. Die Ressourcen reichten bei einem Gleichbleiben des globalen Verbrauchs von 2014 für ca. 2250 Jahre (vgl. Andruleit 2015, S. 43 ff.). Alleine 25,4 % des Strombedarfs der Bundesrepublik Deutschland wird heute durch Braunkohleverstromung gedeckt. Steinkohle kommt mit 17,8 % hinzu (vgl. ebenda, S. 26). Durch den von der deutschen Bundesregierung beschlossenen Ausstieg aus der Kernenergie könnte die Stromproduktion aus Kohle in den nächsten Jahren noch zunehmen. Mit einem Aussetzen der Verbrennung von stark CO₂-emittierenden Brennstoffen wäre neben politischen und ökologischen Aspekten aufgrund der hohen Verfügbarkeit kurz-, mittel- und sogar langfristig nicht zu rechnen.

Der oben beschriebene Wendepunkt und die damit verbundene Begrenzung der Erderwärmung auf einen bestimmten Wert, ist durch anhaltende konventionelle Kohleverstromung nicht erreichbar. Dieser könne nur durch zeitnah umgesetzte gemeinsame globale Klimaschutzmaßnahmen erreicht werden (vgl. Peters et al. 2012).

3.2 Technische Lösungen zur Reduktion der CO₂-Emissionen bei der Energieproduktion mit grundlastfähigen, auf Verbrennung basierenden Anlagen

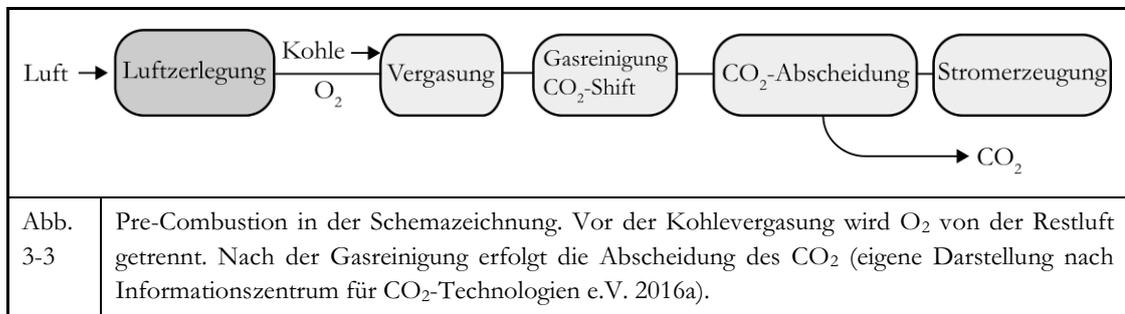
In den zurückliegenden Jahrzehnten wurden zahlreiche Ansätze zur Reduktion von Treibhausgasen bei der Produktion von Energie (Wärme und Strom) bei grundlastfähigen, auf Verbrennung basierenden Anlagen entwickelt. Ein Ansatz ist bspw. die Steigerung des Wirkungsgrades bei bestehenden Kraftwerken. Besonders Kraftwerkskonzepte, die erprobte Verfahren kombinieren, befinden sich bereits in Verwendung. Dabei handelt es sich bspw. um Gas-Dampf-Kombi-Kraftwerke. Hier werden durch Verbrennung von Kohle zum einen Wasserdampf erzeugt, der in einer Turbine Strom erzeugt, zum anderen werden die heißen Abgase aus dem Verbrennungsraum einer Gasturbine zugeführt, die ebenfalls Strom erzeugt. Durch die Nutzung der Abgase lässt sich der Wirkungsgrad um bis zu 5 % steigern (vgl. Pruschek 2002, S. 192 ff.). Der oben beschriebene Wendepunkt ist damit nicht erreichbar, da die CO₂-Emissionen nicht signifikant sinken würden.

Durch CCS könnte bei den auf Verbrennung basierenden Kraftwerken der Wendepunkt erreicht werden. Hierbei wird das abgeschiedene CO₂ in verflüssigtem Zustand vom Kraftwerk abtransportiert und durch geologische Einlagerung der Atmosphäre kein weiteres CO₂ zugeführt. Das gewonnene CO₂ wird aber zunehmend auch bspw. in der chemischen Industrie, für die Herstellung

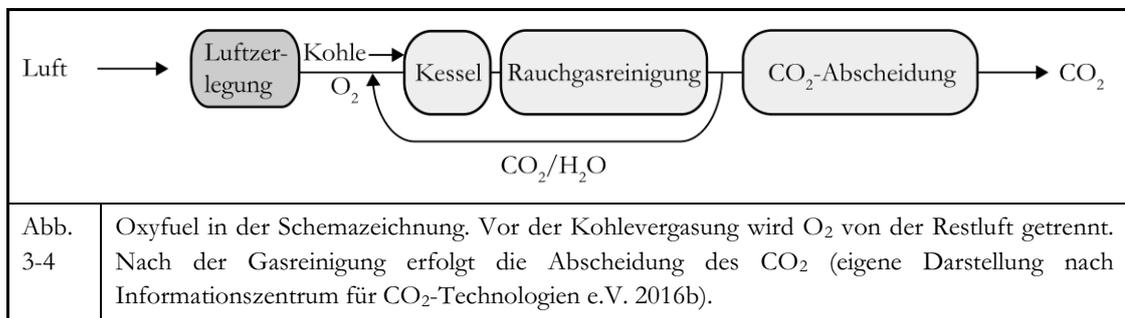
von Methan (Methanisierung) als Synthese-Edukt oder für verschiedene Einspeichertechnologien als Eduktgas benötigt (vgl. Sterner und Stadler 2014, S. 336).

CCS wird in der Literatur (vgl. Kanniche et al. 2010) in Pre-Combustion-, Oxyfuel- und Post-Combustion-Verfahren unterteilt:

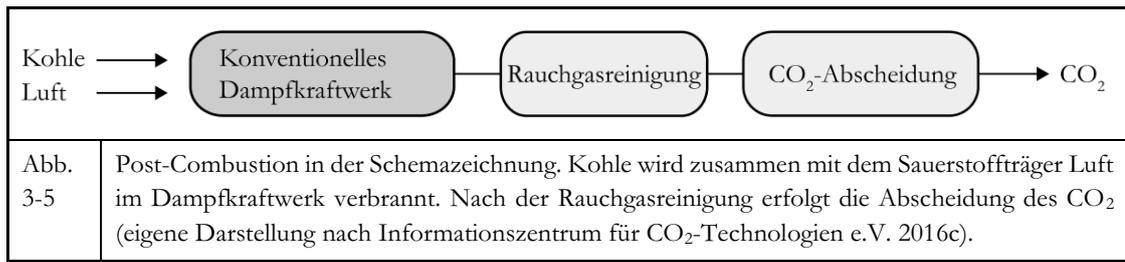
1. Bei der Pre-Combustion (s. Abb. 3-3) wird feingemahlener Kohlenstaub in einem Druckreaktor vergast, wobei Wasserstoff (H_2) und Kohlenstoffmonoxid (CO) ein Synthesegas bilden. Durch Zugabe von Wasserdampf reagiert das CO zu CO_2 und weiterer Wasserstoff entsteht. Das CO_2 lässt sich leicht vom Wasserstoff trennen, der verbrannt werden kann (vgl. Informationszentrum für CO_2 -Technologien e.V. 2016a).



2. Ein weiterer Ansatz ist das Oxyfuel-Verfahren (s. Abb. 3-4). „Oxy“ steht für Sauerstoff, „fuel“ für Brennstoff. Das Kraftwerk wird im Gegensatz zur herkömmlichen Verbrennung mit Luft, weitgehend ohne Stickstoff, mit einem Gasmisch, das aus Sauerstoff (27 Vol.-%) und rückgeführten Abgasen (73 Vol.-%) besteht, betrieben. Dieses nach der Rauchgasreinigung rückgeführte Abgas besteht hauptsächlich aus CO_2 und Wasserdampf. Wasserdampf lässt sich leicht von CO_2 trennen (vgl. Buhre et al. 2005).



3. Bei der Post-Combustion (s. Abb. 3-5) erfolgt eine Rauchgaswäsche im Anschluss an den Verbrennungsvorgang. Hierbei gibt das von festen Bestandteilen, Schwefel (S) und Stickoxiden (NO_x) gereinigte Rauchgas in einem Wäscher (Absorber) das enthaltene CO_2 an ein Lösemittel ab, das es aufnimmt. Im Desorber wird das CO_2 wieder herausgelöst und eingefangen (vgl. Informationszentrum für CO_2 -Technologien e.V. 2016b).



3.3 Einführung in das CLC-Verfahren

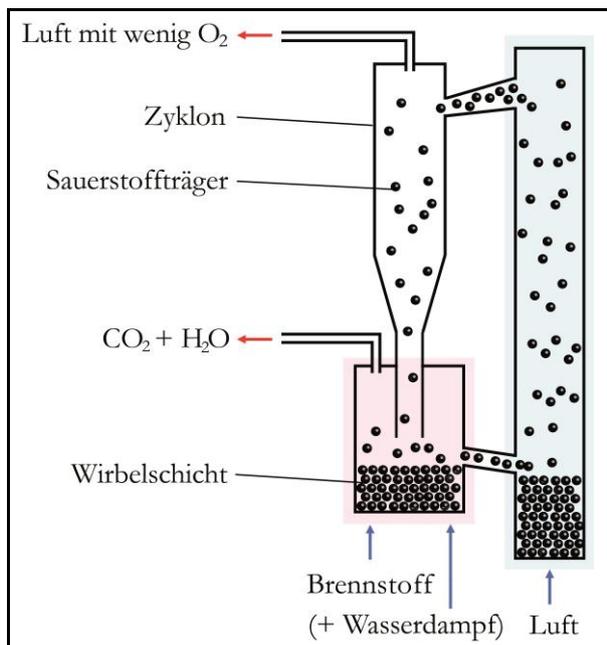


Abb. 3-6 Schematische Darstellung des CLC-Prozesses. Der Brennstoff-/Reduktionsreaktor ist rot hinterlegt, der Luft-/Oxidationsreaktor blau. Der Brennstoff-/Reduktionsreaktor ist als stationäre, der Luft-/Oxidationsreaktor als auswerfende Wirbelschicht dargestellt. Die Sauerstoffträger sind als schwarze Kugeln dargestellt. Die Sauerstoffträger werden im Brennstoff-/Reduktionsreaktor mit Hilfe eines gasförmigen Brennstoffes und Wasserdampf fluidisiert. Im Luft-/Oxidationsreaktor übernimmt dies Luft. Die Trennung von Luft mit wenig O₂ und den Sauerstoffträgern findet in einem Zyklon statt (eigene Darstellung nach VGB PowerTech e. V. 2004, S. 47).

Ein weitergehender, aber nicht so bekannter Ansatz der CCS-Verfahren ist CLC, bei dem feste (Kohle, Biomasse, Abfallstoffe), flüssige (Erdölprodukte, Biokraftstoffe) und gasförmige Brennstoffe (Erdgas, Biogas, Produkte der Kohle- und Biomassevergasung, vgl. Pre-Combustion) verbrannt werden können. Gerade die direkte Verwendung von Biomasse oder deren Vergasungsprodukten könnte langfristig zu einer Reduktion des CO₂-Gehalts der Atmosphäre führen, da durch CLC in Kombination mit diesen Brennstoffen der Atmosphäre dauerhaft CO₂ entzogen werden kann, obwohl „green carbon“ produziert wird. Der Wendepunkt, an dem die CO₂-Konzentration der Luft wieder sinkt, wäre erreichbar (s. Kap. 3.1).

CLC ist ein Prozess zur Energieerzeugung, bei dem als Emissionen nur Wasser und CO₂ entstehen. Nach der Kondensation des Wassers kann das reine CO₂ verflüssigt werden. Verglichen mit anderen CCS-, aber auch konventionellen großtechnischen Verbrennungsverfahren,

weist CLC theoretisch einen geringen Wirkungsgradverlust von 2 bis 3 % auf, der durch die Verdichtung und Verflüssigung des CO₂-Gases verursacht wird (vgl. VGB PowerTech e. V. 2004, S. 46). Im Gegensatz zu anderen CCS-Verfahren (Oxyfuel, Post-Combustion) muss der Stickstoff

(N₂), der mit ca. 78,08 Vol.-% in (trockener) Verbrennungsluft enthalten ist, aus dieser nicht entfernt werden. Die Verbrennung selbst läuft bei CLC ohne das Vorhandensein von Stickstoff ab, weshalb auch kein klimaschädliches NO_x entstehen kann.

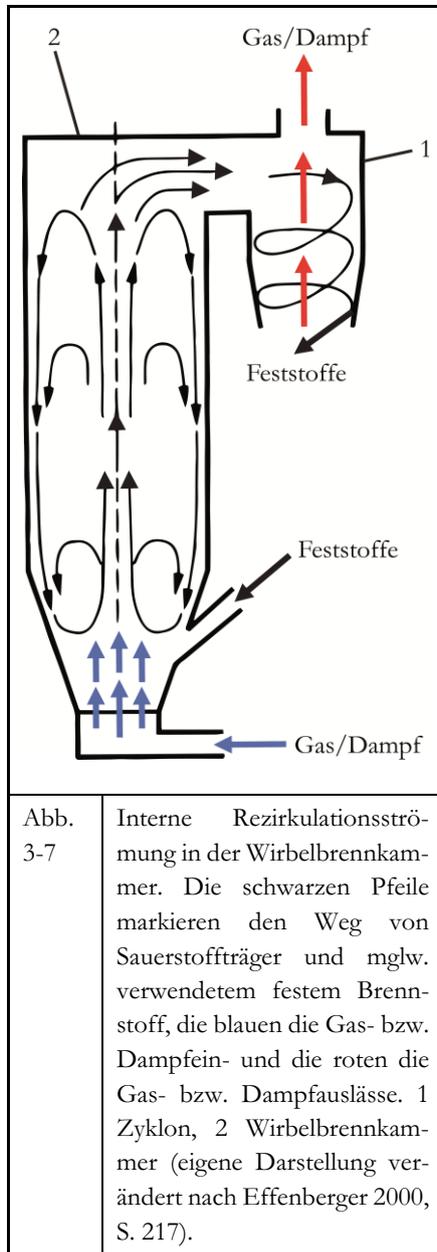


Abb. 3-7 Interne Rezirkulationsströmung in der Wirbelbrennkammer. Die schwarzen Pfeile markieren den Weg von Sauerstoffträger und mglw. verwendetem festem Brennstoff, die blauen die Gas- bzw. Dampf ein- und die roten die Gas- bzw. Dampfauslässe. 1 Zyklon, 2 Wirbelbrennkammer (eigene Darstellung verändert nach Effenberger 2000, S. 217).

CCS-Technologien wie bspw. Oxyfuel und CLC lassen sich zur weiteren Optimierung des Gesamtwirkungsgrades einer Anlage kombinieren. So wurde im Jahre 2014 ein kohlebefeutes Oxyfuel-Testkraftwerk beschrieben, das zusätzlich mit einer CLC-Einheit ausgestattet ist. Hierbei produziert die CLC-Einheit den erforderlichen O₂ für die Oxyfuel-Einheit (vgl. Moghtaderi 2014).

Derzeit befindet sich die CLC-Technologie noch im Pilotstadium. CLC-Pilotanlagen erreichen heute eine thermische Leistung bis in den 100-kW_{th}-Bereich. Ein Hochskalieren auf die Dimension eines Großkraftwerks steht noch aus. Die Mehrzahl der bestehenden CLC-Pilotanlagen ist gemäß Abb. 3-6 aus zwei Wirbelschichtreaktoren aufgebaut. Gleichwohl werden Wirbelschichtreaktoren bereits seit 1926 im großtechnischen Maßstab für das Haber-Bosch-Verfahren verwendet (vgl. Bittermann 2013). Die Pilotanlage des IFK wird in Kapitel 4.9 näher beschrieben. Auch sie entspricht vom Grundkonzept her dem in Abb. 3-6 gezeigten Aufbau.

Zum Betrieb eines Wirbelschichtreaktors, bzw. einer Wirbelbrennkammer werden eine gasförmige Phase und eine feste Phase gebraucht. Bei der gasförmigen Phase kann es sich bei CLC bspw. um Brenngas, Luft oder Wasserdampf handeln, bei der festen Phase um einen festen Sauerstoffträger oder einen festen Brennstoff.

Wird von unten gasförmige Phase mit niedriger Strömungsgeschwindigkeit eingeblasen, bleibt das Haufwerk unverändert (a). Beim Überschreiten eines bestimmten Mindestwertes der Strömungsgeschwindigkeit beginnen die Teilchen der festen Phase zu schweben (b). Dies geschieht, wenn die nach oben gerichteten Strömungskräfte, die auf die Teilchen einwirken, größer als die Schwerkraft werden. Dies wird als Fluidisierung bezeichnet, da das Gemisch beginnt, sich wie eine Flüssigkeit zu verhalten. Wird die Einblasgeschwindigkeit der gasförmigen Phase wei-

ter erhöht, kommt es zu einer brodelnden Wirbelschicht (c). Steigt die Einblasgeschwindigkeit weiter, entstehen Gasblasen (d). Ist die Einblasgeschwindigkeit zu hoch, werden die Partikel mit dem Gasstrom ausgetragen (e). Für CLC sind die Fälle (b) und (c) erwünscht (vgl. Hirschberg 2014, S. 1026). Die benötigte Mindestströmungsgeschwindigkeit zur Fluidisierung ist stark abhängig von der Größe und der Dichte der verwendeten Partikel. Für CLC hat sich der Partikelgrößenbereich zwischen 125 μm und 250 μm als geeignet erwiesen. Sind die Partikel kleiner als 125 μm werden sie leicht mit dem Abgasstrom ausgetragen. Sind sie größer als 250 μm leidet die Fluidisierbarkeit. Sauerstoffträger sind demnach zu der Geldart-Gruppe B zu rechnen (vgl. Geldart 1973).

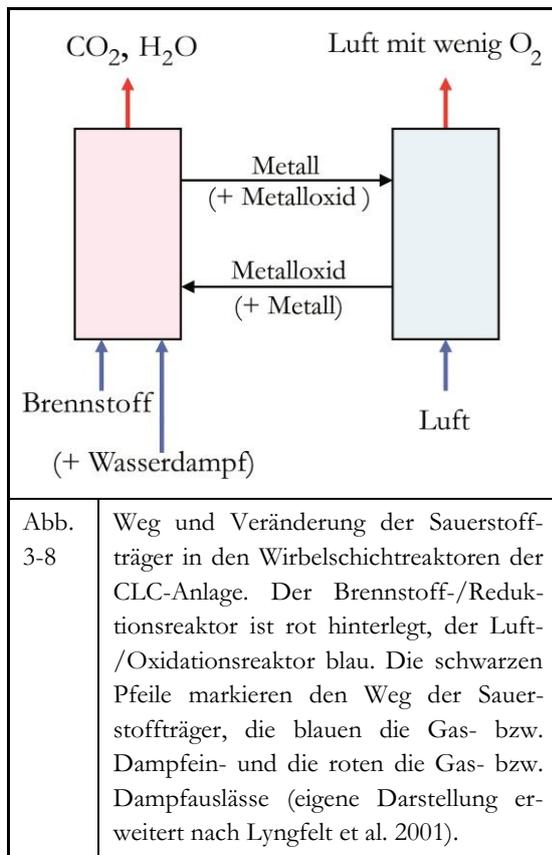


Abb. 3-8 Weg und Veränderung der Sauerstoffträger in den Wirbelschichtreaktoren der CLC-Anlage. Der Brennstoff-/Reduktionsreaktor ist rot hinterlegt, der Luft-/Oxidationsreaktor blau. Die schwarzen Pfeile markieren den Weg der Sauerstoffträger, die blauen die Gas- bzw. Dampf- und die roten die Gas- bzw. Dampfauslässe (eigene Darstellung erweitert nach Lyngfelt et al. 2001).

Einer der beiden Wirbelschichtreaktoren einer CLC-Anlage fungiert als Brennstoff-/Reduktionsreaktor, der andere als Luft-/Oxidationsreaktor (s. Abb. 3-8). In dem Brennstoff-/Reduktionsreaktor reagiert der Brennstoff unter Luftausschluss mit einem Metalloxyd. Der Brennstoff kann als feste oder gasförmige Phase eingebracht werden. Die direkte Einbringung von festen Brennstoffen ist möglich (vgl. Thon et al. 2012), gestaltet sich jedoch schwierig, da deren feste Rückstände, die sogenannten Flugaschen, vor der Überführung vom Brennstoff-/Reduktions- in den Luft-/Oxidationsreaktor wieder von den Sauerstoffträgern getrennt werden müssen und diese zudem nicht verunreinigen dürfen (vgl. VGB PowerTech e. V. 2004, S. 46). Die oben genannte Pilotanlage des IFK wird dennoch direkt mit

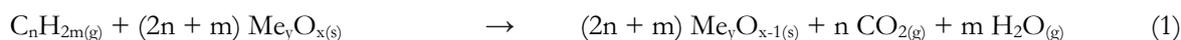
Kohle beschickt und nicht mit deren Vergasungsprodukten oder sonstigem flüssigen oder gasförmigem Brennstoff.

Die Produkte der Kohlevergasung mit Wasserdampf sind CH_4 , H_2 und CO . Um eine Verschlackung der Reaktoren und Reaktionen von Flugaschen mit den Sauerstoffträgern auszuschließen, bietet es sich an, direkt Erdgas, Biogas oder Kohlevergasungsprodukte zu verwenden. Diese bestehen im Wesentlichen aus CH_4 , H_2 und CO in unterschiedlichen Konzentrationen. Dies hängt bei Biogas und den Kohlevergasungsprodukten auch damit zusammen, ob eine Luft-, O_2 - oder eine Dampfvergasungsmethode verwendet wird, wobei für CLC nur die Vergasung unter Luftatmosphäre wegfällt, da durch einen hohen N_2 -Gehalt des Brenngases im Reaktor NO_x entstünde. Die Verwendung weiterer Kohlenwasserstoffe, neben dem genannten CH_4 , wie sie bspw. in Erdöl

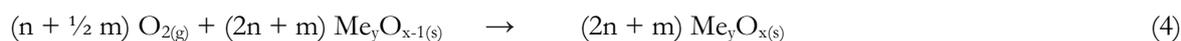
und Erdgas vorkommen, ist darüber hinaus möglich (s. Tab. 3-1).

Bei Verwendung eines gasförmigen Brennstoffs wird dieser direkt eingeblasen, um die Wirbelschicht zu erzeugen. Bei einem festen Brennstoff muss zu diesem Zweck zusätzlich Wasserdampf eingeblasen werden. Dies ist allerdings auch bei einem gasförmigen Brennstoff möglich, um den Aufbau einer stabilen Wirbelschicht, ohne weiteren Brennstoffeinsatz, zu erleichtern.

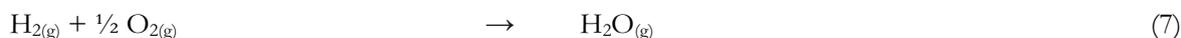
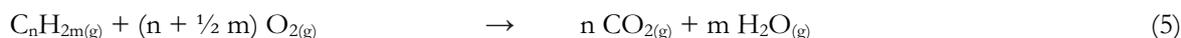
Die **Reduktionsreaktion** mit den Edukten Brennstoff und Sauerstoffträger im Brennstoff-/Reduktionsreaktor läuft ab, wie folgt:



Die **Oxidationsreaktion** mit den Edukten Sauerstoffträger und Luftsauerstoff im Luft-/Oxidationsreaktor läuft ab, wie folgt:



Die **Gesamtreaktion** der Edukte Brennstoff in Gasphase und O_2 aus den Sauerstoffträgern läuft ab, wie folgt:



Legende:

$C_n H_{2m(g)}$:	Kohlenwasserstoffe	$CO_{2(g)}$:	Kohlenstoffdioxid
$CO_{(g)}$:	Kohlenstoffmonoxid	$H_2O_{(g)}$:	Wasserdampf
$H_{2(g)}$:	Wasserstoff	$O_{2(g)}$:	Sauerstoff
$Me_y O_{x(s)}$:	Metalloxid	$Me_y O_{x-1(s)}$:	reduziertes Metalloxid

n, m, x, y: Platzhalter für ganze Zahlen

Tab. 3-1	Chemische Reaktionen der Sauerstoffträger mit diversen Brennstoffen bzw. Luft und die resultierenden Gesamtreaktionen. Die Reaktionsgleichung (1) zeigt die Reduktionsreaktion der Sauerstoffträger im Brennstoff-/Reduktionsreaktor mit der Stoffgruppe der Kohlenwasserstoffe als Brennstoff, (2) mit CO und (3) mit H_2 . (4) zeigt die Oxidationsreaktion der Sauerstoffträger im Luft-/Oxidationsreaktor mit Luft. Reaktionsgleichung (5) zeigt die Gesamtreaktion für die Stoffgruppe der Kohlenwasserstoffe, (6) für CO und (7) für H_2 (verändert nach Hoteit et al. 2011).
----------	---

Das oben genannte feste Metalloxid wird bei der CLC als Sauerstoffträger eingesetzt. Abb. 3-7 zeigt die interne Rezirkulationsströmung in einer Wirbelbrennkammer, die das Metalloxid und den eingebrachten festen Brennstoff in dieser bewegt und die erneute Auftrennung in die feste und die gasförmige Phase in einem Zyklon. Gas und Dampf werden hierbei oben ausgelassen, während die

Feststoffe nach unten fallen. Wie oben erwähnt, bildet sich bei der Verwendung eines festen Brennstoffes Flugasche. Diese wird mit den Sauerstoffträgern aus der Wirbelbrennkammer herausgetragen, im Zyklon von Gas und Dampf getrennt, wobei weitere Schritte unter Umständen notwendig sind, um die Sauerstoffträger von der Flugasche zu trennen.

Tab. 3-1 liefert eine Übersicht über die möglichen Reaktionen, die zwischen den häufigsten Komponenten vergaster und natürlicher Brennstoffe und den Sauerstoffträgern bei CLC ablaufen können. Diese Brennstoffe stammen aus der Stoffgruppe der Kohlenwasserstoffe mit dem mengenmäßig bedeutenden CH_4 mit $n = 1$ und $m = 2$, CO und H_2 und Sauerstoffträgern im Brennstoff-/Reduktionsreaktor (1) bis (3). (4) zeigt, wie die Reaktionen zwischen O_2 aus der Luft und Sauerstoffträgern im Luft-/Oxidationsreaktor ablaufen. Das Metalloxid wird im Brennstoff-/Reduktionsreaktor durch den vergasteten Brennstoff reduziert und es entstehen ein reduziertes Metalloxid, CO_2 und Wasserdampf. Zeitgleich werden reduzierte Metalloxide im Luft-/Oxidationsreaktor mit Luftsauerstoff wieder zu Metalloxiden aufoxidiert (4), um danach erneut im Brennstoff-/Reduktionsreaktor eingesetzt zu werden. Die Gesamtreaktionen (5) bis (7) zeigen auf, wie ein gasförmiger Brennstoff unter Anwesenheit von O_2 (aus einem Metalloxid, bzw. der Luft) in CO_2 und Wasserdampf umgesetzt wird. Formuliert man die Gesamtreaktion, so fällt auf, dass die chemischen Reaktionen der Sauerstoffträger in dieser keine Beachtung finden, wohl aber das im Brennstoff-/Reduktionsreaktor freigesetzte O_2 , das zur Bildung von CO_2 und H_2O benötigt wird.

$2 \text{CH}_{4(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{CO}_{(g)} + 4 \text{H}_{2(g)} \quad \Delta H = -35,7 \text{ kJ/mol}$			
<u>Legende:</u>			
$\text{CH}_{4(g)}$:	Methan	$\text{CO}_{(g)}$:	Kohlenstoffmonoxid
$\text{O}_{2(g)}$:	Sauerstoff	$\text{H}_{2(g)}$:	Wasserstoff
Tab. 3-2	Chemische Reaktion von CH_4 und O_2 zu CO und H_2 . Die Reaktion verläuft endotherm.		

Da die Vergasungsprodukte der verwendbaren Energieträger für CLC keine einheitliche Gaszusammensetzung aufweisen und es keine definierte Standardzusammensetzung für die Simulation von CLC mit Sauerstoffträgern gibt, können folglich nur Versuche mit einzelnen Gasen und definierten Gasgemischen durchgeführt werden. Ist die Zusammensetzung des Vergasungsprodukts eines bestimmten Energierohstoffs bekannt, kann dies für Vorversuche genutzt werden, um die Vorgänge im Kraftwerk realitätsnah simulieren zu können. Die Übertragbarkeit der Versuche ist in einem solchen Fall jedoch nur für solche gegeben, bei denen dieselbe Gaszusammensetzung gewählt würde.

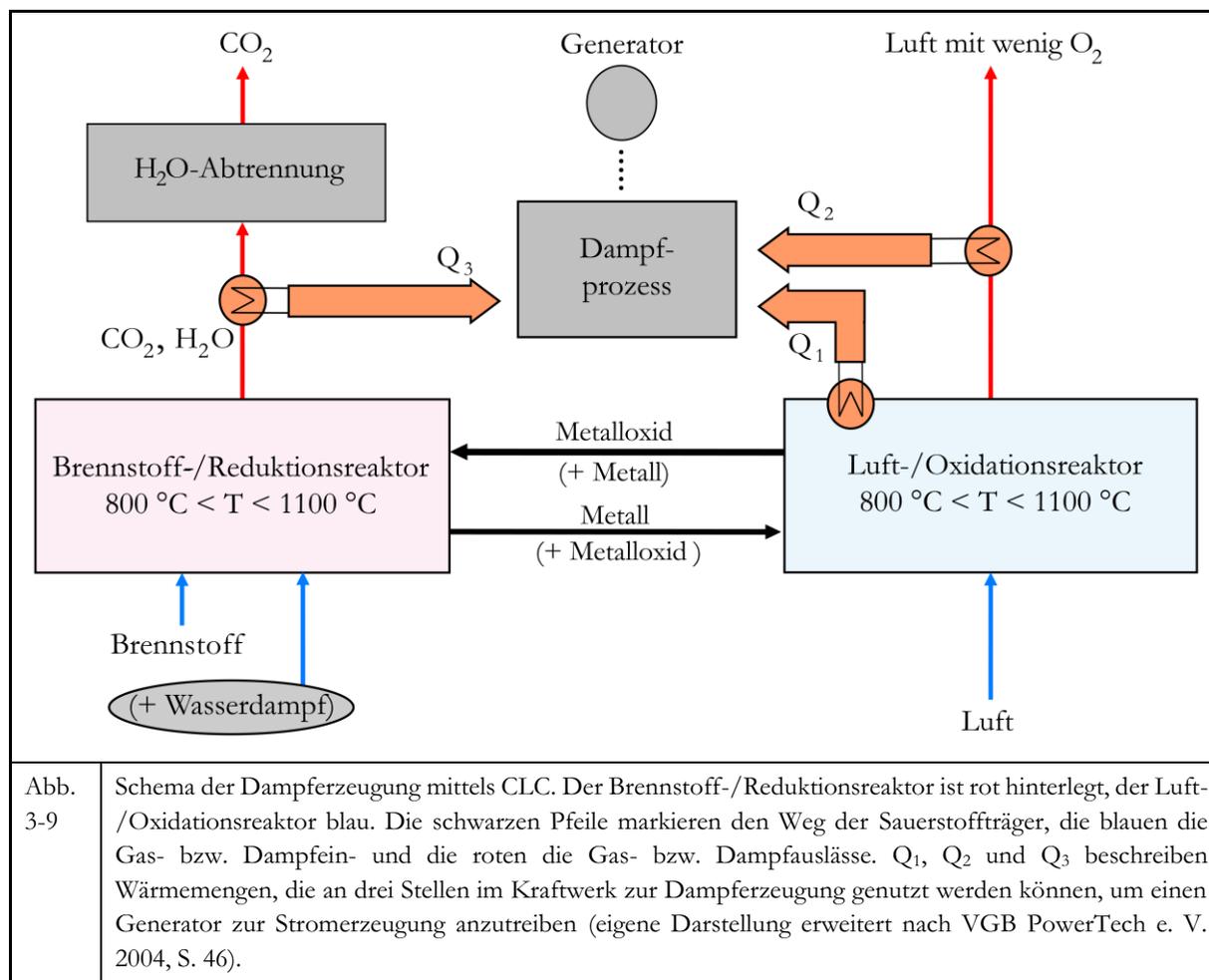
Für die Untersuchungen mit der Thermowaage wird mit dem Brenngas CH_4 gearbeitet. Hierbei reagiert ein gewisser Anteil des Methans mit Sauerstoff zu den Brenngasen Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff (s. Tab. 3-2). Der Sauerstoff wird bei der Reduktion aus den Sauerstoffträgern freigesetzt. Obwohl nur CH_4 eingeleitet wird, stehen alle drei Kohlevergasungsprodukte zur Verfügung. Bei der Einbringung der Sauerstoffträger in die Pilotanlage des IFK hatten die Sauerstoffträger Kontakt mit den Vergasungsprodukten einer definierten Kohle (s. Kap. 5.4)

Sauerstoffträger müssen klar von Katalysatoren unterschieden werden. Der Definition von Wilhelm Ostwald nach müssen Katalysatoren chemische Reaktionen beschleunigen und bei den ablaufenden Reaktionen unverändert erhalten bleiben. Zudem darf „die endgültige Lage des thermodynamischen Gleichgewichts dieser Reaktion“ nicht verschoben werden (vgl. Reschetilowski 2015, S. 5). Dies trifft auf die Sauerstoffträger nicht zu, da sie in den Wirbelschichtreaktoren sehr wohl verändert und auch verbraucht werden, wohingegen sie laut Gesamtreaktion scheinbar als Katalysatoren fungieren.

Unter Kraftwerksbedingungen ist zu erwarten, dass geringe Anteile der Sauerstoffträger im jeweiligen Reaktor nicht reduziert, bzw. oxidiert werden, weshalb oxidierte Sauerstoffträger vom Brennstoff-/Reduktionsreaktor in den Luft-/Oxidationsreaktor und reduzierte Sauerstoffträger vom Luft-/Oxidationsreaktor in den Brennstoff-/Reduktionsreaktor gelangen. Hat ein Sauerstoffträger den Brennstoff-/Reduktionsreaktor und den Luft-/Oxidationsreaktor durchlaufen, spricht man von einem vollständigen Red.-Ox.-Zyklus. In konventionellen Verbrennungskraftwerken werden dagegen für den Verbrennungsprozess keine festen Sauerstoffträger eingesetzt, sondern Luft als Sauerstoffträger.

Im Brennstoff-/Reduktionsreaktor, bzw. Luft-/Oxidationsreaktor müssen Temperaturen zwischen 800 °C und 1100 °C herrschen, abhängig vom verwendeten Sauerstoffträger, damit die Reaktionen mit hohen Wirkungsgraden ablaufen (s. Abb. 3-9). Reaktionen im Luft-/Oxidationsreaktor laufen exotherm ab, Reaktionen im Brennstoff-/Reduktionsreaktor, abhängig vom Sauerstoffträger, entweder exotherm oder endotherm. Die Wärme für den Dampfprozess wird demnach zum größten Teil im Luft-/Oxidationsreaktor produziert. Wärmemengen können über Wärmetauscher im Luft-/Oxidationsreaktor (Q_1) und im Abgasstrom (Q_2) abgenommen werden. Es gilt, dass der Gesamtwirkungsgrad der Anlage mit der Verwendung höherer Temperaturen in den Reaktoren steigt. Dies gilt für den Brennstoff-/Reduktionsreaktor nur, wenn die Reaktion in diesem exotherm verläuft. Die betreffende Abnahme der Wärmemenge Q_3 erfolgte noch vor der H_2O -Abtrennung. Ansonsten kann die niedrigste Temperatur verwendet werden, bei der die Sauerstoffträger noch reduziert werden. Zudem könnte der Schmelzpunkt eines festen Sauerstoffträgers, im Unterschied zu konventionellen Verbrennungsverfahren, die in der Anlage möglichen Maximaltemperaturen

begrenzen (vgl. VGB PowerTech e. V. 2004, S. 47). Eine Schmelzbildung bei den Sauerstoffträgern würde zu einer Verschmutzung oder gar einer Beschädigung der Anlage führen, da sich die Schmelzen auf allen Oberflächen der Reaktoren anlagern und sich mglw. nicht mehr oder nur sehr schwer abreinigen ließen.



3.4 Stand der Sauerstoffträgerforschung

Wie von Lyngfelt et al. 2001; Mattisson et al. 2001 und Jin et al. 1999 beschrieben, scheinen viele Oxide von Übergangsmetallen eine mögliche Eignung als Sauerstoffträger zu haben. Nach VGB PowerTech e. V. 2004 wurden exemplarisch die Oxide von Eisen, Nickel, Cobalt, Kupfer, Mangan und Cadmium als möglicherweise für CLC geeignet angeführt (vgl. ebenda, S. 46 f.). Der VGB zitierte 2004 die Beobachtung von Copeland et al. (2000), dass mit Fe-basierten Sauerstoffträgern Temperaturen höher als 800 °C nicht realisierbar wären. Dagegen sollten bei Ni-basierten Sauerstoffträgern Temperaturen von 1050 °C zu keiner Einschränkung bei der Funktion der Sauerstoffträger führen. Seitdem sind weltweit einige Pilotanlagen gebaut und weitere Substanzen in diesen auf ihre mögliche Eignung als Sauerstoffträger getestet worden. Beginnend mit dem weltweit ersten

gelungenen Versuch im Jahr 2003 an der Chalmers University (Schweden), den CLC-Prozess in einer Pilotanlage kontinuierlich zu betreiben, wurden dort bereits 300 mögliche Sauerstoffträger in Pilotanlagen getestet. Der erste getestete Sauerstoffträger war ein Nickeloxid, das sich ca. 100 Stunden lang Kraftwerksbedingungen ausgesetzt sah. Der Test verlief erfolgreich. Mit einer errechneten Haltbarkeit von über 4000 Stunden, ergab sich ein geschätzter Preis für die Sauerstoffträger in Höhe von unter einem Euro pro Tonne abgeschiedenem CO₂ (vgl. Lyngfelt 2004). Heute ist das für CLC verwendete Referenzmaterial das Mineral Ilmenit (vgl. Adánez et al. 2012).

Der in Tab. 1-1 formulierte Kriterienkatalog für Sauerstoffträger macht jedoch ein Umdenken erforderlich. Kriterium 1 fordert, dass es sich bei den Sauerstoffträgern nicht um synthetisch hergestellte handeln darf. Synthetische Sauerstoffträger bestehen aus Kombinationen inerter Bindermaterialien (bspw. SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ oder MgAl₂O₄) als CLC-inaktiver Komponente zur Verbesserung von bspw. Reaktivität und Druckfestigkeit und einer Metalloxidkomponente (CuO, CdO, NiO, Mn₂O₃, Fe₂O₃, CoO) (vgl. Adánez et al. 2004; Wang et al. 2015) als CLC-aktiver Komponente. Ihr Herstellungspreis liegt bei ca. 20000 Euro pro Tonne, was Forderung 9 nach einem guten Preis-/Leistungsverhältnis entgegenläuft. So werden natürliche Sauerstoffträger im Vergleich mit diesen oft als „low cost materials“ bezeichnet (siehe Adánez et al. 2012). Zudem wäre die geforderte direkte Weiterverwertbarkeit (10.) nicht gegeben. Verfahren zur Darstellung von bspw. Fe₂O₃ durch Brennen von FeO(OH) bei über 200 °C liefern ein feines Pulver. Der geforderte Rohpartikeldurchmesser (6) wäre damit deutlich unterschritten. Allein natürlich entstandene Metalloxide, sogenannte oxidische Erze, erfüllen das Kriterium des natürlichen Ursprungs (1). Erze sind Mineralgemenge, die aus einem möglichst hohen Anteil an nutzbaren Metallrohstoffen und einem möglichst kleinen Anteil an nicht oder allenfalls weitaus weniger wirtschaftlich relevanten Mineralen, genannt Gangart, bestehen. Sie dienen als Metallrohstoffe für das Hüttenwesen und könnten nach der Verwendung im Kraftwerk in einer Metallhütte direkt weiterverwertet werden (10). Die hohe Nachfrage nach verschiedenen Erzen, verbunden mit einer teilweise weltweit hohen Verfügbarkeit (8), die diese nicht verbrauchende „Zwischennutzung“ im CLC-Prozess, eine Korngrößenabnahme mit zunehmender Zyklenzahl wird erwartet, nicht aber ein signifikanter Materialverlust und die mögliche Weiterverwertung als Metallrohstoff sprechen für das Erreichen eines guten Preis-/Leistungsverhältnisses (9) und damit niedrigeren Gesamtprozesskosten, verglichen mit synthetisch hergestellten Sauerstoffträger.

Die geforderte Umweltneutralität (2) grenzt die verwendbaren Erze zusätzlich weiter ein und impliziert ein Wegfallen zahlreicher Metalloxide, die als für CLC geeignet getestet worden sind.

Chemisches Element oder Mineral	Summenformel	Schmelzpunkt (°C)
Elementares Eisen	Fe	1538 ⁽¹⁾
Wüstit	Fe _{0,945} O	1420 ⁽¹⁾
Magnetit	Fe ₃ O ₄	1597 ⁽¹⁾
Hämatit	Fe ₂ O ₃	1565 ⁽¹⁾
Ilmenit	FeTiO ₃	1392 ⁽²⁾
Elementares Mangan	Mn	1246 ⁽¹⁾
Manganosit	MnO	1842 ⁽¹⁾
Hausmannit	Mn ₃ O ₄	1562 ⁽¹⁾
Bixbyit	Mn ₂ O ₃	1347 ⁽¹⁾

Tab. 3-3	Schmelzpunkte einiger Fe- und Mn-haltiger Verbindungen, bzw. Elemente (vgl. Jerndal et al. 2006; Hasse 2007, (1) S. 303; Murphy und Frick 2006, (2) S. 989).
----------	--

Verbunden mit dem Kriterium der Temperaturstabilität bis mindestens 1000 °C (5), das sowohl für das Metalloxid (Me_yO_x), als auch für das reduzierte Metalloxid (Me_yO_{x-1}) gleichermaßen erfüllt sein muss, unter Beachtung, dass die Reduktion bis zum elementaren Vorliegen einer Substanz bedacht werden muss, fallen weitere Metalloxide weg.

Zieht man die Kriterien 1, 2, 5, 8, 9 und 10 zusammen, rücken Eisen- und Manganerze ins Zentrum des Interesses. Auch die Schmelzpunkte von Eisen (Fe) (1538 °C) und Mangan (Mn) (1246 °C) untermauern die Annahme einer möglichen Eignung. Keine der in Tab. 3-3

genannten Fe- oder Mn-Verbindungen hat einen Schmelzpunkt von unter 1246 °C.

Problematisch könnte jedoch die Toxizität bei Mangan und Mn-Verbindungen sein. Mn, MnO, MnO₂, Mn₂O₃ und Mn₃O₄ besitzen, wenngleich keine akute Toxizität, wohl aber eine chronische, die beim Menschen zu Manganismus infolge dauerhafter Einatmung von sehr feinen Manganstäuben in hoher Konzentration (450 mg/m³) führen kann (vgl. GESTIS-Stoffdatenbank 2018b). Mangan könnte zudem eine Rolle bei neurodegenerativen Erkrankungen spielen (vgl. Bowman et al. 2014). Eine Umweltgefährdung durch Exposition, wie bspw. eine Gewässergefährdung, kann nicht ausgeschlossen werden. Geeignete Schutzmaßnahmen bei einer Exposition

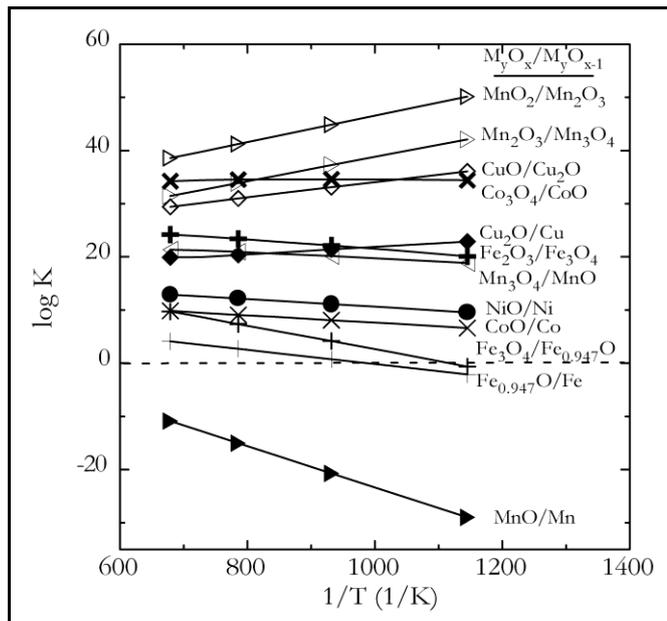


Abb. 3-10 Log K als Funktion von 1/T im Temperaturbereich zwischen 600 und 1200 °C für verschiedene Metalloxidsysteme (Druck: 1 atm, Atmosphäre: CH₄). Diese sind in der Form Me_yO_x (Metalloxid)/Me_yO_{x-1} (reduziertes Metalloxid) angegeben (verändert nach Mattisson und Lyngfelt 2001, S. 3).

von Stäuben wären zu ergreifen. Dies gilt für Eisenstäube gleichermaßen. Hier können Eiseneinlagerungen in den Lungen bei inhalativer Exposition von über 10 Jahren (vgl. GESTIS-Stoffdatenbank 2018c) auftreten. Hämatitstäube können zu einer roten Eisenlunge führen (vgl. GESTIS-

Stoffdatenbank 2018d), Magnetitstäube zu einer schwarzen Eisenlunge (vgl. GESTIS-Stoffdatenbank 2018e). Es ist zu bemerken, dass keine akute und nur geringe chronische Toxizität bei Inhalation vorliegt. Die Wirkung ist umkehrbar.

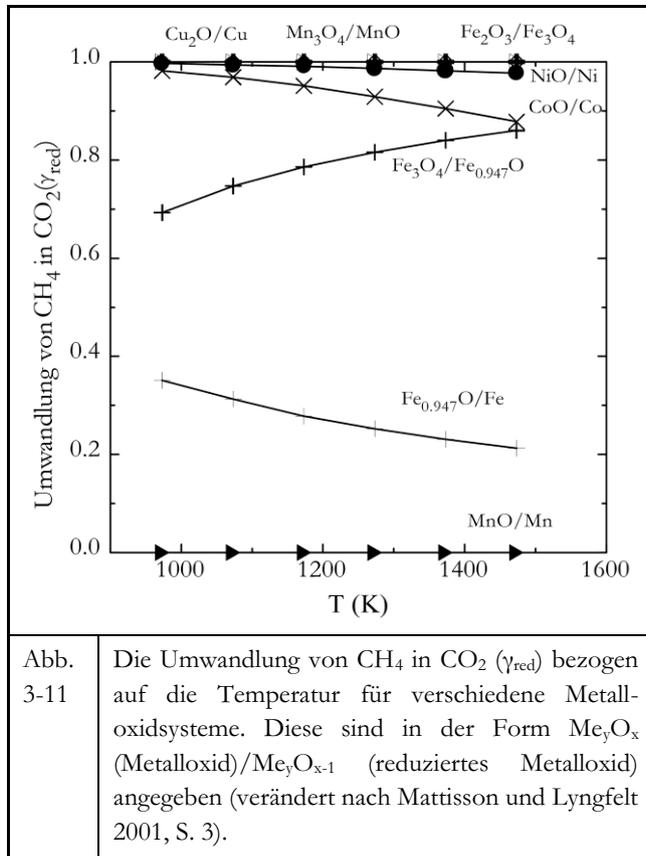


Abb. 3-11 Die Umwandlung von CH₄ in CO₂ (γ_{red}) bezogen auf die Temperatur für verschiedene Metalloxydsysteme. Diese sind in der Form Me_yO_x (Metalloxyd)/Me_yO_{x-1} (reduziertes Metalloxyd) angegeben (verändert nach Mattisson und Lyngfelt 2001, S. 3).

Abb. 3-10 zeigt die Gleichgewichtskonstante $\log K$ der Reaktionsgleichung (1) in Tab. 3-1 als Funktion der Temperatur $1/T$ für diverse Mangan-, Kupfer-, Cobalt-, Eisen- und Nickel-Metalloxyd (Me_yO_x), bzw. reduzierte Metalloxyd (Me_yO_{x-1})-Paaren in einem Temperaturbereich von 600 bis 1200 °C. Hohe $\log K$ -Werte zeigen dabei eine hohe Affinität für die Reaktion mit CH₄ im Brennstoff-/Reduktionsreaktor an. Dies trifft auf folgende Fe- und Mn-haltige Me_yO_x-, bzw. Me_yO_{x-1}-Paare sortiert nach absteigendem $\log K$ zu: MnO₂/Mn₂O₃, Mn₂O₃/Mn₃O₄, Fe₂O₃/Fe₃O₄, Mn₃O₄/MnO, Fe₃O₄/Fe_{0.947}O und Fe_{0.947}O/Fe. MnO₂ und Mn₂O₃ sollen jedoch nur in einem relativ niedrigen Temperaturbereich bis 535 °C (vgl. GESTIS-Stoffdatenbank 2018f), bzw. 940 °C (vgl. GESTIS-Stoffdatenbank 2018g) stabil sein und erscheinen daher ungeeignet. Im Vergleich mit Cu-, Co- Fe- und Ni-haltigen Paaren erscheinen Mn-haltige mit sehr hohen $\log K$ -Werten von bis zu ca. 50 als besonders gut geeignet, wobei das Paar MnO/Mn mit einem $\log K$ von ca. -30 bei 1200 °C unterdurchschnittlich abschneidet und die Ausnahme bildet. Fe-haltige Sauerstoffträger sind im Mittelfeld zu finden. Eine Ausnahme bildet das Paar Fe_{0.947}O/Fe, welches bei ca. 1200 °C einen negativen $\log K$ -Wert annimmt, bei niedrigeren Temperaturen aber im positiven $\log K$ -Bereich bleibt (vgl. Mattisson und Lyngfelt 2001).

Die Umwandlung von CH₄ in CO₂ (γ_{red}) geht Abb. 3-11 ein. Die Umwandlung verläuft dabei für Fe- und Mn-haltige Sauerstoffträger für folgende Paare vollständig ab: Mn₃O₄/MnO und Fe₂O₃/Fe₃O₄. Für Fe₃O₄/Fe_{0.947}O liegen die Werte, abhängig von der Temperatur zwischen ca. 70 und 85 %, mit steigender Temperatur zunehmend. Für das Paar Fe_{0.947}O/Fe verläuft die Umwandlung von ca. 35 bis ca. 25 % mit steigender Temperatur abnehmend. Für MnO/Mn liegt die Umwandlungsrate bei 0 %.

Auf die Vollständigkeit der Umwandlung von CH₄ in CO₂ (γ_{red}) geht Abb. 3-11 ein. Die Umwandlung verläuft dabei für Fe- und Mn-haltige Sauerstoffträger für folgende Paare vollständig ab: Mn₃O₄/MnO und Fe₂O₃/Fe₃O₄. Für Fe₃O₄/Fe_{0.947}O liegen die Werte, abhängig von der Temperatur zwischen ca. 70 und 85 %, mit steigender Temperatur zunehmend. Für das Paar Fe_{0.947}O/Fe verläuft die Umwandlung von ca. 35 bis ca. 25 % mit steigender Temperatur abnehmend. Für MnO/Mn liegt die Umwandlungsrate bei 0 %.

Zur Ermittlung der Sauerstofftransportkapazität dient die Formel aus Tab. 3-4. Nach Hossain et al. (2009); Mattisson und Lyngfelt (2001a), S. 3 und Pans et al. (2015) ist die Sauerstofftransportkapazität einiger Fe- bzw. Mn-Metalloxid (Me_yO_x), bzw. reduzierte-Metalloxid ($\text{Me}_y\text{O}_{x-1}$)-Paare ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MnO}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}$) untersucht. Die Paare, die nicht vollständig zu Eisen oder Mangan reduziert werden, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ und $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MnO}$, zeigen mit 0,033 und 0,070 relativ geringe Werte für die Sauerstofftransportkapazität (R_{OC}). Zum Vergleich: Das Paar $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}$ liegt bei einem sehr hohen R_{OC} -Wert von 0,266 (vgl. Jerndal et al. 2006). Inwieweit sich die R_{OC} -Werte aus der Theorie im Versuch verifizieren lassen, müssen Versuche mit möglichen OC-Materialien zeigen.

Betrachtet man alle in Tab. 1-1 formulierten Kriterien, bestätigt sich die oben bereits geäußerte Vermutung, dass Eisen- und Manganerze diesen theoretisch entsprechen, allein für die Eisenerze. Aufgrund der Hypothese von Bowman et al. 2014, dass Mangan eine Rolle bei neurodegenerativen Erkrankungen spielen könnte und damit ein nicht abschätzbares Risiko vorliegt, sollte der Mensch in Kontakt mit Manganstäuben kommen, wie dies bspw. bei den sehr feinen Partikeln der Fall ist, die nicht mittels Filtern aus dem Rauchgas entfernt werden können oder den gebrauchten Sauerstoffträger nach Entnahme aus dem Kraftwerk auf einer Halde, werden folglich manganhaltige Stoffe von der weiteren Untersuchung ausgeschlossen.

$R_{\text{OC}} = \frac{m_{\text{ox}} - m_{\text{red}}}{m_{\text{ox}}}$	
<u>Legende:</u> R_{OC} : Sauerstofftransportkapazität des Sauerstoffträgers m_{ox} : Masse des voll oxidierten Sauerstoffträgers m_{red} : Masse des voll reduzierten Sauerstoffträgers	
Tab. 3-4	Formel für die Errechnung der Sauerstofftransportkapazität (verändert nach Pans et al. 2015).

Dass Eisenerze diesen Kriterien entsprechen, soll in den folgenden Kapiteln experimentell geklärt werden. Leion et al. (2009) führten bereits erfolgversprechende Versuche mit Fe-haltigen Erzen durch. Diese enthielten maßgeblich FeTiO_3 (Ilmenit, trigonal), Fe_2O_3 (Hämatit, trigonal) und Fe_3O_4 (Magnetit, kubisch). Bis 2009 lagen nur wenige Arbeiten zu natürlichen Sauerstoffträgern vor. Diese befassten sich mit den Mineralen Ilmenit (vgl. insb. Berguerand 2009; Berguerand und Lyngfelt 2008; Berguerand und Lyngfelt 2009; Leion et al. 2008a; Leion et al. 2008b) und Hämatit (vgl. Mattisson et al. 2001b). Es

zeigt sich, dass sich die OC-Forschung weiterhin einerseits mit dem Referenzmineral Ilmenit befasst (vgl. Cuadrat et al. 2012a, 2012b; Thon et al. 2012; Markström et al. 2013, 2014), sich andererseits aber auf die Entwicklung künstlicher Sauerstoffträger konzentriert (vgl. insb. Medrano et al. 2015; Siriwardane et al. 2015; Zhang et al. 2012). Die Forschung an natürlichen Sauerstoffträgern findet nur sehr wenig Beachtung.

4 Beschreibung der Untersuchungsmethoden

In diesem Kapitel werden die Untersuchungsmethoden, einschließlich der zu verwendenden Geräte und Anlagen und ihre Funktionen erläutert.

Für CLC möglicherweise geeignete natürliche eisenhaltige Sauerstoffträger sollen in einem ersten Schritt beschafft und in einem zweiten mit Hilfe der folgenden mineralogischen Methoden charakterisiert werden: Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) (s. Kap. 4.1), Röntgenfluoreszenzanalytik (RFA) (s. Kap. 4.2), Auflichtmikroskopie (s. Kap. 4.3), Rasterelektronenmikroskopie (REM) (s. Kap. 4.4), Elektronenstrahl-Mikrosondenanalytik (s. Kap. 4.5) und Kohlenstoff-/Wasser-Analytik (s. Kap. 4.6). Die Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Kap. 4.8) wird in der Hauptstudie für die Charakterisierung von Kornoberflächen verwendet. Zur Simulation der Reaktionen dieser möglichen Sauerstoffträger in einem CLC-Kraftwerk kann ein Testkraftwerk, wie das Versuchskraftwerk des IFK (s. Kap. 4.9), gebaut oder ein Ofen mit geeigneter Zusatzausstattung verwendet werden. Um Veränderungen an den Sauerstoffträgern während eines Oxidations- oder Reduktionsvorgangs in Reduktions-/Brennstoff- bzw. Oxidation-/Luftreaktor in Echtzeit sichtbar zu machen, kommt hingegen nur die TGA (s. Kap. 4.7) in Frage. Mit Hilfe einer Thermowaage können die Oxidations- und Reduktionsprozesse, wie sie in einem realen Kraftwerk stattfinden, durch die Verwendung von verschiedenen Gasen im Labormaßstab nachgebildet werden. Diese Thermowaage ist mit Zusatzausstattung zum Wechsel der Gasatmosphäre und der Verwendung von Brenngasen versehen.

Einige Unterschiede zum CLC-Kraftwerk gibt es dennoch. So kann in einer Thermowaage keine Wirbelschicht generiert werden, da jede Erschütterung das Messergebnis verfälschte. Durch eine lose Schüttung und den resultierenden Hohlräumen zwischen den Körnern sollen die Auswirkungen der fehlenden Wirbelschicht minimiert werden. Kollisionen von Partikeln untereinander, der Reaktorwand oder auch Wärmetauscherrohren hingegen sind nicht nachzubilden. Mit der Thermowaage sind hingegen schnelle Proben- und Gaswechsel, flexible Temperaturen an der Probe und die Echtzeitaufzeichnung der Gewichtsveränderung möglich. Zudem ist die exakte Zahl von Red.-Ox.-Zyklen bekannt, die ein Sauerstoffträger durchlaufen hat. Beim Kraftwerk kann die Zyklenzahl nur geschätzt werden. Auch werden pro TGA-Untersuchung nur ca. 50 bis 100 mg Probe benötigt, wohingegen im Versuchskraftwerk, je nach Anlagengröße, Mengen im Kilogramm- bis Tonnen-Bereich benötigt werden. Diese Punkte machen die Thermowaage zum derzeit geeignetsten Gerät zur Simulation von Kraftwerksbedingungen zur Untersuchung von Sauerstoffträgern für CLC (vgl. Kap. 4.9).

4.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

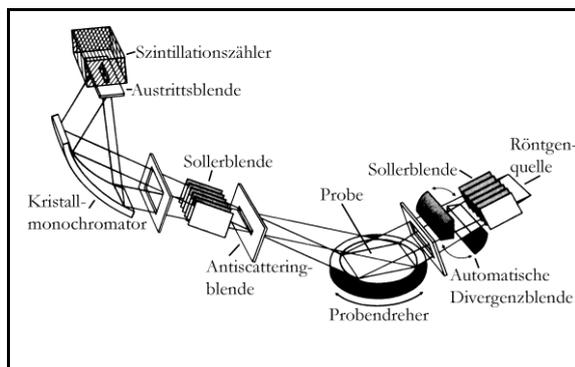


Abb. 4-1 Strahlengang in einem Pulverdiffraktometer mit Bragg-Brentano-Geometrie. Primäre Röntgenstrahlung von einer Röntgenquelle, wie bspw. einer Röntgenröhre, durchläuft Soller- und automatische Divergenzblende und trifft auf die Probe. Die dort gebeugte Röntgenstrahlung, die nach Antiscattering- und eine weitere Sollerblende auf einen Kristallmonochromator trifft, wird nach dem Passieren der Austrittsblende im Szintillationszähler gemessen. Die Proben können mittels Probendreher gedreht werden (erweitert nach Krischner und Koppelhuber-Bitschnau 1994, S. 42).

Die XRD stellt ein Standardverfahren der Mineralogie zur Identifikation und Charakterisierung kristalliner Phasen dar. Gemörserte Proben werden in die Vertiefung eines Probenträgers gefüllt und eine plane Probenoberfläche hergestellt. Diese Präparate werden mit Hilfe des Röntgenpulverdiffraktometers D8 Advance der Firma Bruker mit Bragg-Brentano-Geometrie (s. Abb. 4-1), Szintillationszähler und Probendreher geröntgt. Pulverdiffraktometer nach Bragg-Brentano werden mit einem Synchronmotor angetrieben, der eine hochstabilisierte Umdrehungsgeschwindigkeit hat (vgl. Allmann und Kern 2003, S. 102). Röntgenröhre, Präparat und Zählrohr befinden sich auf einem veränderlichen Fokalkreis. Das Präparat wird mit einfacher, der Detektor mit doppelter Geschwindigkeit auf dem Messkreis um die Präparateachse gedreht.

Dadurch wird das Präparat unter steigenden Winkeln bestrahlt. Man spricht daher von einem $\theta/2\theta$ -Antrieb.

Treffen nun Röntgenstrahlen auf die Probe, werden sie gemäß ihrer Wellennatur an den Netzebenen gebeugt und erfahren gemäß der Braggschen Gleichung (s. Abb. 4-2) positive oder negative Interferenz, d. h. Verstärkung oder Auslöschung. Als Netzebene wird eine durch drei nicht auf einer Gittergeraden liegende Gitterpunkte definierte Ebene eines Kristallgitters bezeichnet, in der die Atome, Ionen oder Moleküle angeordnet sind. Der Abstand zwischen diesen Netzebenen wird Netzebenenabstand genannt. In dem feinkörnigen Pulver finden sich stets Kriställchen, die zufällig so angeordnet sind, dass sie für beliebige Netzebenenscharen die Braggsche Beugungsbedingung erfüllen (s.

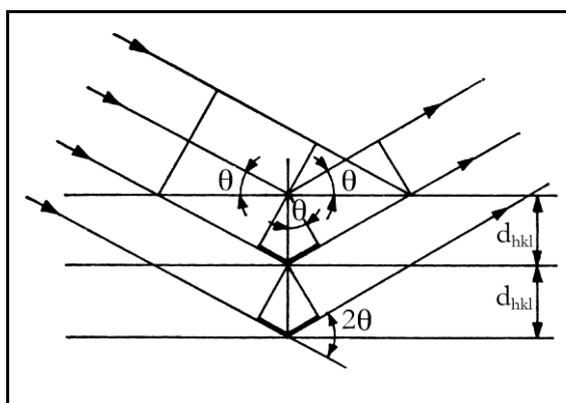


Abb. 4-2 Grafische Darstellung der Braggschen Gleichung. Reflexion einer ebenen Röntgenwelle an einer Netzebenenschar. d_{hkl} bezeichnet die Netzebenenabstände, θ den Glanzwinkel (nach Kleber et al. 1998, S. 367).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

Legende:

n:	Ordnung der Interferenz, ganzzahlig
λ :	Wellenlänge der reflektierten Strahlung
d_{hkl} :	Netzebenenabstand
θ :	Glanzwinkel
2θ :	Winkel zwischen einfallendem und reflektiertem Strahl

Tab. 4-1 Die Braggsche Gleichung (nach Kleber et al. 1998, S. 385).

Tab. 4-1). Die Intensitäten, der von der Probe reflektierten Streustrahlung, werden im Detektor registriert und in Abhängigkeit vom Reflexionswinkel datentechnisch als Röntgenpulverdiffraktogramm erfasst und rechnerunterstützt ausgewertet. (vgl. Kleber et al. 1998, S. 375) Zur Analyse wurde eine Rönt-

genröhre mit Kupfer-Anode betrieben. Für die Messung wurde monochromatische CuK_α -Strahlung mit einer Wellenlänge von $1,5418 \text{ \AA}$ verwendet.

4.2 Röntgenfluoreszenzanalytik

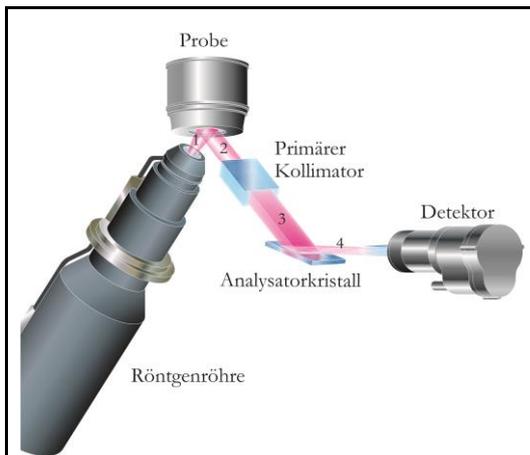


Abb. 4-3 Experimentelles Grundschema eines wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenz-Spektrometers mit Röntgenröhre, Probe (in evakuierten Messkammer), primärem Kollimator, Analysatorkristall und Detektor. Die Zahlen 1 bis 4 werden im Text beschrieben (erweitert nach Brouwer 2003, S. 21).

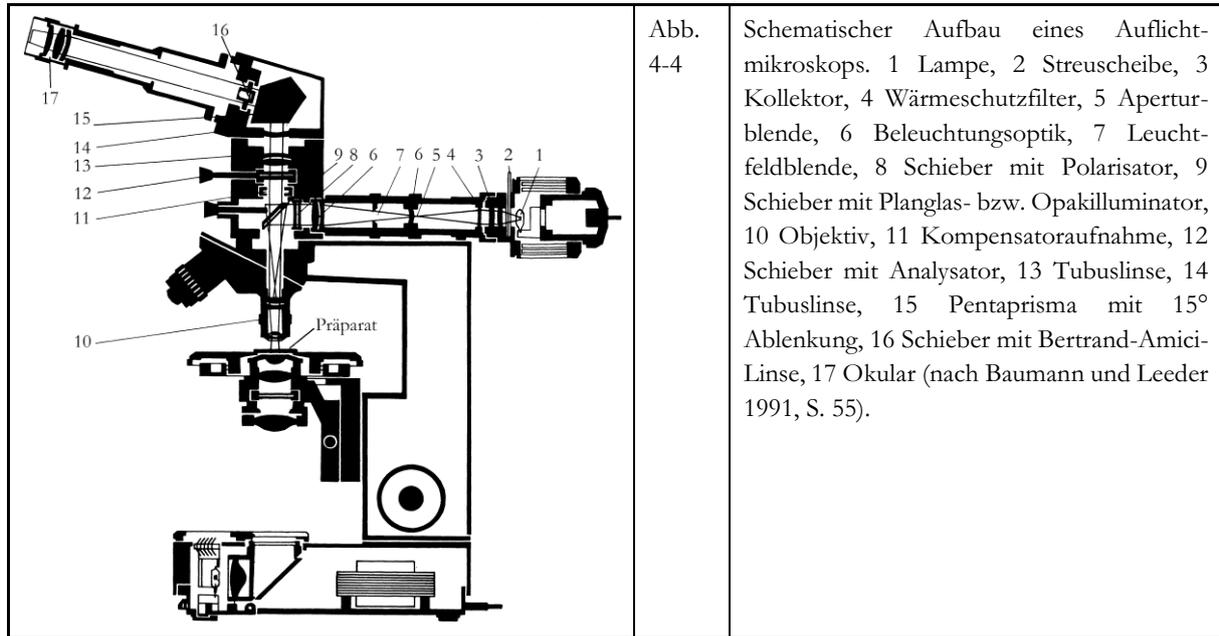
Die RFA ermöglicht zerstörungsfreie qualitative und quantitative Untersuchungen von festen, flüssigen und pastösen Proben. Als Ergebnis liefert die RFA Gehalte von Elementen mit Ordnungszahlen ≥ 5 . Abb. 4-3 zeigt das experimentelle Grundschema eines wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenz-Spektrometers, wie es für die Messungen verwendet wurde. Trifft primäre Röntgenstrahlung (1) aus einer Röntgenquelle (Röntgenröhre) auf die Probe, entsteht sekundäre Röntgenstrahlung, bzw. Fluoreszenzstrahlung (2). Der Kollimator besteht aus parallel angeordneten Metallplatten und lässt nur Röntgenstrahlen des geforderten Winkels (3) auf den Analysatorkristall treffen. Gemäß der Braggschen Gleichung (s. Kap. 4.1) wird die Röntgenstrahlung dort gebeugt (4) und

trifft auf den Detektor. Probe, Analysatorkristall und Detektor liegen dabei auf einem Fokussierkreis, dem sogenannten Rowland-Kreis. Aus den gemessenen Wellenlängen lassen sich durch die für ein chemisches Element charakteristische Strahlung die Ordnungszahlen bzw. aus den Intensitäten die Konzentrationen der in der Probe enthaltenen chemischen Elemente bestimmen. Je nach

Erfordernis können Haupt- (Silicium (Si), Aluminium (Al), Mn, Magnesium (Mg), Calcium (Ca), Natrium (Na), Kalium (K), Titan (Ti), Phosphor (P), Eisen (Fe), Chrom (Cr), Nickel (Ni), Vanadium (V) und Zink (Zn)) und Spurenelemente (Scandium (Sc), Cobalt (Co), Kupfer (Cu), Zink (Zn), Gallium (Ga), Germanium (Ge), Arsen (As), Selen (Se), Brom (Br), Rubidium (Rb), Strontium (Sr), Yttrium (Y), Zirconium (Zr), Niob (Nb), Molybdän (Mo), Silber (Ag), Cadmium (Cd), Zinn (Sn), Antimon (Sb), Tellur (Te), Iod (I), Cäsium (Cs), Barium (Ba), Lanthan (La), Cer (Ce), Praseodym (Pr), Neodym (Nd), Samarium (Sm), Ytterbium (Yb), Hafnium (Hf), Tantal (Ta), Wolfram (W), Thallium (Tl), Blei (Pb), Bismut (Bi), Thorium (Th) und Uran (U)) gemessen werden, da Eichungen hierzu für das verwandte Gerät vorlagen. Bei festen Proben werden Spurenelemente mittels Presstabletten (Verpressung eines definierten Probe-Wachs-Gemischs in einer Stempel-Zylinder-Pressen) und Hauptelemente mittels Schmelztabletten (Aufschmelzen eines definierten Gemischs aus einem Flussmittel und der Probe und Gießen in Tablettenform) in der evakuierten Messkammer gemessen. Einige Elementgehalte, wie bspw. die von Cr, Ni und V lassen sich sowohl aus der Press- als auch aus der Schmelztablette bestimmen.

Ein automatisches sequenzielles wellenlängendispersives Röntgenfluoreszenz-Spektrometer vom Typ PW 2400 von Philips mit einem Probenwechsler vom Typ PW 2510 kam zum Einsatz. Als Anregungsquelle dieses RFA-Systems dient eine Rh-Röntgenröhre, die sich maximal mit einer Spannung von 60 kV und einer Stromstärke von 125 mA betreiben lässt. Zur Verfügung stehen acht verschiedene Analysatorkristalle (LiF 200, LiF 220, LiF 420, Ge 111, PE 002, PX1, PX4 und TlAp 100), drei Kollimatoren mit Plattenabständen von 150 µm, 300 µm und 700 µm und zwei Detektoren (Durchfluss- und Scintillationsdetektor). Je nach zu messendem chemischen Element kann die am besten geeignete Kombination an den oben genannten Einstellmöglichkeiten genutzt werden, wobei auch die Messzeit variabel ist.

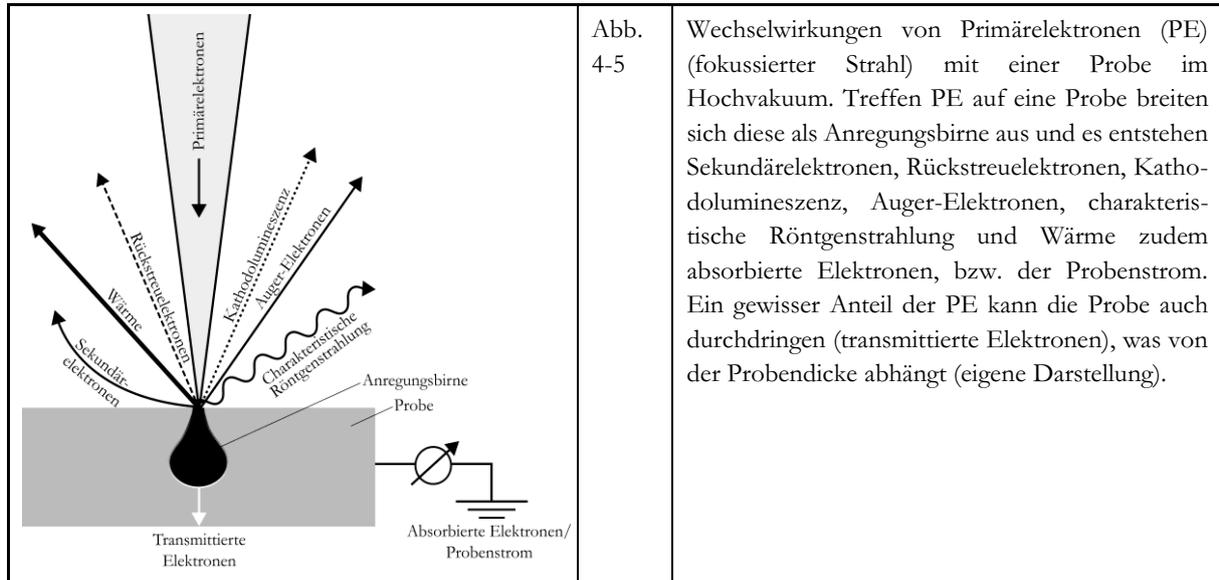
4.3 Auflichtmikroskopie



Die Durchlichtmikroskopie an Dünnschliffen stellt zusammen mit der Auflichtmikroskopie eine der klassischen lichtmikroskopischen Methoden der Mineralogie zur Bestimmung der in einem Festkörper enthaltenen kristallinen Phasen dar. Abb. 4-4 zeigt den schematischen Aufbau eines Auflichtmikroskops. Im speziellen Fall der hier vorliegenden Proben kann auf die Durchlichtmikroskopie jedoch verzichtet werden, da es sich bei den Proben größtenteils um opake Erzminerale handelt. Bei den vorliegenden Proben kam daher die Auflichtmikroskopie zum Einsatz, die Erzmikroskopie, die sich auf opake Phasen, d. h. auf Kristalle, die trotz unpolarisiertem Licht undurchsichtig bleiben, konzentriert. Hierbei kann mit Dickschliffen gearbeitet werden.

Bei der Auflichtmikroskopie kommt eine spezielle Auflichteinrichtung, der sogenannte Opakilluminator, zum Einsatz, der bei dem verwendeten Zeiss Axioplan 2-Lichtmikroskop verbaut ist. Es kann mit polarisiertem Licht gearbeitet werden. Das Mikroskop verfügt zudem über die Mikroskopleuchte HAL 100 (ebenso von Zeiss) und seit Anfang 2016 über eine digitale Mikroskopkamera von IDS vom Typ UI-3580LE-C-HQ. Die Mikroskopkamera arbeitet mit der uEye Cockpit 4.80.0001 Bildaufnahmesoftware. Das Mikroskop ist mit Zeiss-Neofluar-Objektiven für die Auf- und Durchlichtmikroskopie mit Vergrößerungen von 1,25-, 2,5-, 5-, 10-, 20- und 50-fach bestückt. Bis Anfang 2016 wurde eine digitale Mikroskopkamera von Jenoptik vom Typ ProgRes C10 plus verwendet, die mit der ProgRes® Capture Pro 2.8.8 Bildaufnahmesoftware arbeitete. Das Mikroskop war mit Zeiss- Neofluar-Objektiven für die Auf- und Durchlichtmikroskopie mit Vergrößerungen von 2,5-, 5-, 10-, 20-, 50- und 100-fach bestückt.

4.4 Rasterelektronenmikroskopie



Bei dem verwendeten Rasterelektronenmikroskop (REM) handelt es sich um ein Cambridge CamScan CS44. Abb. 4-6 zeigt den schematischen Aufbau einer Elektronenstrahlmikrosonde, deren Säule der eines REMs vergleichbar aufgebaut ist. REMs verfügen jedoch in der Regel nicht über Spektrometer für die wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDS). Das REM besteht aus einer Einheit, die einen Elektronenstrahl mit einem Filament aus Wolframdraht im Hochvakuum erzeugt, einem Linsen- und Blendensystem aus Magneten, der sogenannten Elektronenoptik und aus Detektoren zur Registrierung der durch Elektronenbeschuss einer Probe erzeugten Signale. Durch die Wechselwirkung der Primärelektronen (PE) mit der Probenmaterie entstehen auf der Probe Sekundärsignale, die von diesen Detektoren erfasst werden (s. Abb. 4-5). Zurückgestreute Elektronen (BSE), Sekundärelektronen (SE), Auger-Elektronen, absorbierte Elektronen und Kathodolumineszenz werden für bildgebende Verfahren genutzt.

Mittels SE kann der Topografiekontrast, ein hochauflösendes Bild der von diesem Detektor eingefangenen Sekundärelektronen, erzeugt werden. Vergrößerungen der Probenoberfläche mit großer Tiefenschärfe bis ca. 200000-fach sind dadurch möglich. BSE erlauben geringere Vergrößerungen bis ca. 10000-fach. Der Vorteil von Rückstreuendelektronenbildern liegt in der Darstellung des Materialkontrasts: Bereiche mit leichteren Elementen erscheinen dunkler, mit schwereren dagegen heller in der verwandten Einstellung des Detektors.

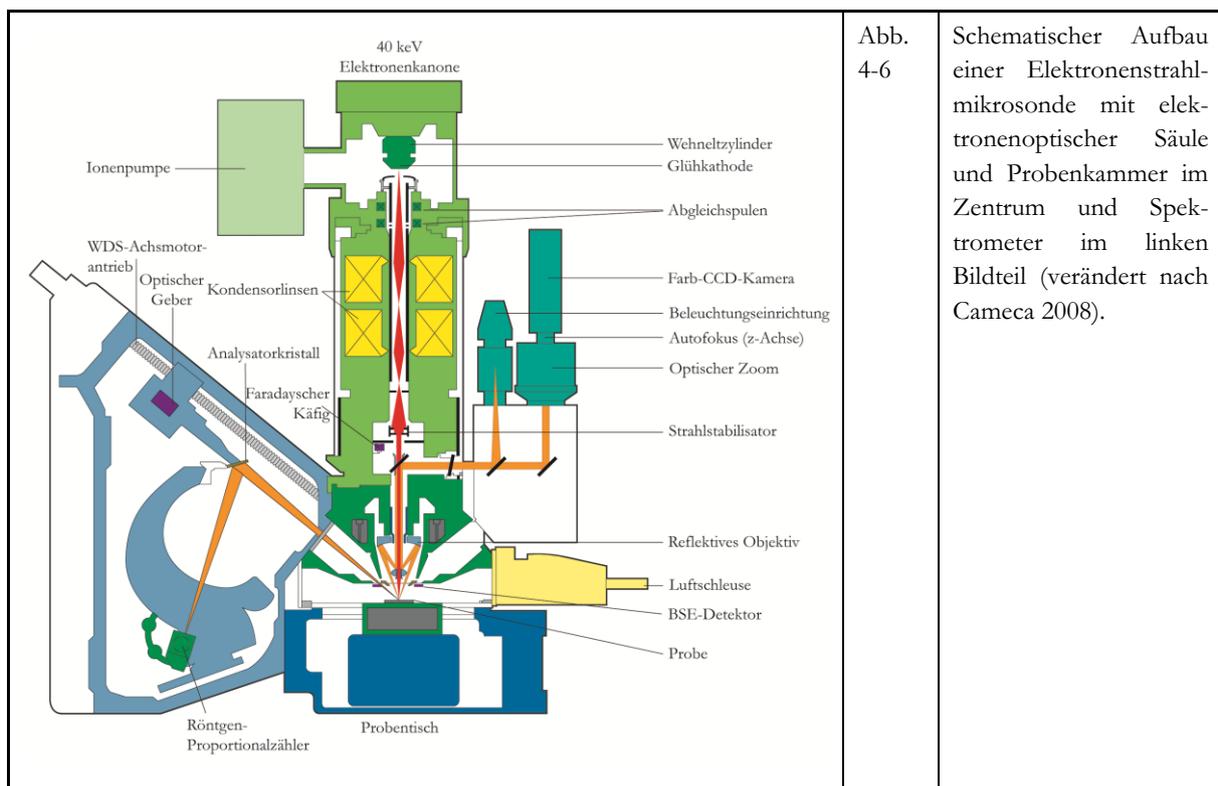
Die beim Auftreffen auf die Probe entstehende Röntgenstrahlung kann mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDS) und WDS ausgewertet werden. Das REM verfügt über ein solches stickstoffgekühltes energiedispersives Röntgenanalysesystem, das beispielsweise eine semiquantitative Vollanalyse eines Festkörpers (Ordnungszahl ≥ 10) in kurzer Zeit (ca. 10 bis 60 s) ermöglicht.

Hierbei beschreiben die Positionen der Röntgenlinien im Spektrum die vorliegenden chemischen Elemente. Die Elementkonzentration kann durch die Intensität der Röntgenlinien bestimmt werden (vgl. Biermann und Weidner 2014, S. 232). Gearbeitet wird hierbei mit fokussiertem Strahl (Durchmesser $\sim 2 \mu\text{m}$).

Das REM wurde für hochauflösende Aufnahmen der zu untersuchenden möglichen Sauerstoffträger und einzelne EDS-Analysen verwendet.

4.5 Elektronenstrahlmikroanalyse

Das WDS erlaubt ebenso wie das EDS in einer Elektronenstrahlmikrosonde (EMS) qualitative und quantitative Messungen, aber auch das Erstellen von Elementverteilungskarten mit fokussiertem Strahl (Durchmesser $\sim 2 \mu\text{m}$). Die Präzision des WDS ist jedoch höher als die des EDS. Die Stärke des EDS liegt bei qualitativen Messungen zur schnellen Identifikation der an einem Messpunkt vorliegenden chemischen Elemente, da die gleichzeitige Analyse aller Elemente und nicht nur eines Elements pro Spektrometer, wie bei WDS möglich ist. Die Oberfläche bei WDS muss im Gegensatz zu EDS plan sein. Da die EMS, wie auch das REM, über ein EDS-System verfügt (UltraDry von Thermo Fisher Scientific), sind auch hier EDS-Messungen möglich, hingegen bereits für Elemente mit Ordnungszahlen ≥ 5 . Für die Aufnahme von hochauflösenden Bildern ist eine EMS weniger geeignet. Hierfür sollte das REM genutzt werden.



Verwendet werden soll neben dem REM an elektronenstrahlbasierter Analytik eine EMS vom Typ SX100 des Herstellers Cameca mit Wolframfaden-Filament als Elektronenquelle zur Elektronenstrahlmikroanalyse. Mikrosonden erlauben eine orts aufgelöste und zerstörungsfreie Messung von Elementkonzentrationen bis in den $1 \mu\text{m}^3$ -Bereich. Der Grundaufbau der EMS (s. Abb. 4-6) ist analog zu dem des REM (s. Kap. 4.4), so ist neben einem BSE- auch ein SE-Detektor vorhanden. Die SX100 verfügt zusätzlich über ein lichtoptisches System (Auflicht/Durchlicht), einen Kathodolumineszenz-Detektor und über fünf vollfokussierende wellenlängendispersive Spektrometer (WDS). Das WDS-System ist ähnlich dem beschriebenen Pulverdiffraktometer konstruiert. Die von der Probe emittierte Röntgenstrahlung wird an einem Analysatorkristall gebeugt. Probe, Analysatorkristall und Zählrohr liegen auf einem Fokussierkreis, dem sogenannten Rowland-Kreis.

Analysatorkristall	Chemische Zusammensetzung	d-Wert (Å)	Messbarer Bereich
LIF/LLIF	Lithiumfluorid	2,013	K α -Linien von Sc bis Rb
PET/LPET	Pentaerithritol	4,375	K α -Linien von Si bis Mn
TAP	Thallium-Hydrogen-Phtalath	12,873	K α -Linien von F bis P
PC0/LPC0	W-Si-Multilayer-Kristall	22,500	K α -Linien von Na bis O
PC1/LPC1	W-Si-Multilayer-Kristall	30,000	K α -Linien von O bis C
PC2/LPC2	Ni-C-Multilayer-Kristall	47,500	K α -Linien von O bis B
PC3/LPC3	Mo-B ₄ -Multilayer-Kristall	100,000	K α -Linien von B bis Be

Tab. 4-2 | Verfügbare Analysatorkristalle und Messbereiche der Elektronenstrahlmikrosonde. Bei Elementen mit Ordnungszahlen > 37 (Rb) kommen die charakteristischen Linien der L- bzw. M-Serien zur Anwendung.

Die EMS ist mit insgesamt 14 Analysatorkristallen ausgestattet (s. Tab. 4-2). Durch diese Analysatorkristalle wird ein großer Bereich des Periodensystems abgedeckt: Mit Ausnahme der Edelgase sind alle Elemente des Ordnungszahlenbereichs 5 (Bor) bis 92 (Uran) quantitativ analysierbar.

4.6 Kohlenstoff-/Wasser-Analytik

Mit einem Multiphasen-Kohlenstoffanalysator, wie dem RC-412 von LECO, werden feste Proben auf ihren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt hin simultan bestimmt, sofern diese nach Oxidation mit Sauerstoff zu CO₂ und H₂O bei Temperaturen bis zu 1000 °C in die Gasphase überführt werden können. Der Multiphasen-Kohlenstoffanalysator kann darüber hinaus aber auch als Simulation der ersten Aufheizphase der Sauerstoffträger im Kraftwerk verwendet werden, mit dem Unterschied, dass im Kraftwerk kein reiner Sauerstoff, sondern Luft verwendet wird. Weiterhin gilt, dass alle Kohlenstoffverbindungen, mit Ausnahme einiger Carbide, durch Oxidation mit reinem Sauerstoff in CO₂ umgewandelt werden. Werden organische Kohlenstoffverbindungen verbrannt, ent-

steht meistens neben CO_2 zusätzlich auch H_2O . Bei allen Molekülen, mit Ausnahme einiger dipolarer, wie O_2 , N_2 , H_2 , etc., werden bei Bestrahlung mit infrarotem Licht, bestimmte Frequenzbereiche absorbiert. Die Lage charakteristischer Infrarot-Absorptionsbanden, auf welche die Messzellen innerhalb des Geräts eingestellt sind, erlaubt somit deren Identifizierung, so auch bei CO_2 und H_2O . Das schematische Gasflussdiagramm ist Abb. 4-7 zu entnehmen. Dieses zeigt die Transportwege des Trägergases (N_2 oder O_2) und den Analysenfluss von CO , CO_2 und H_2O .

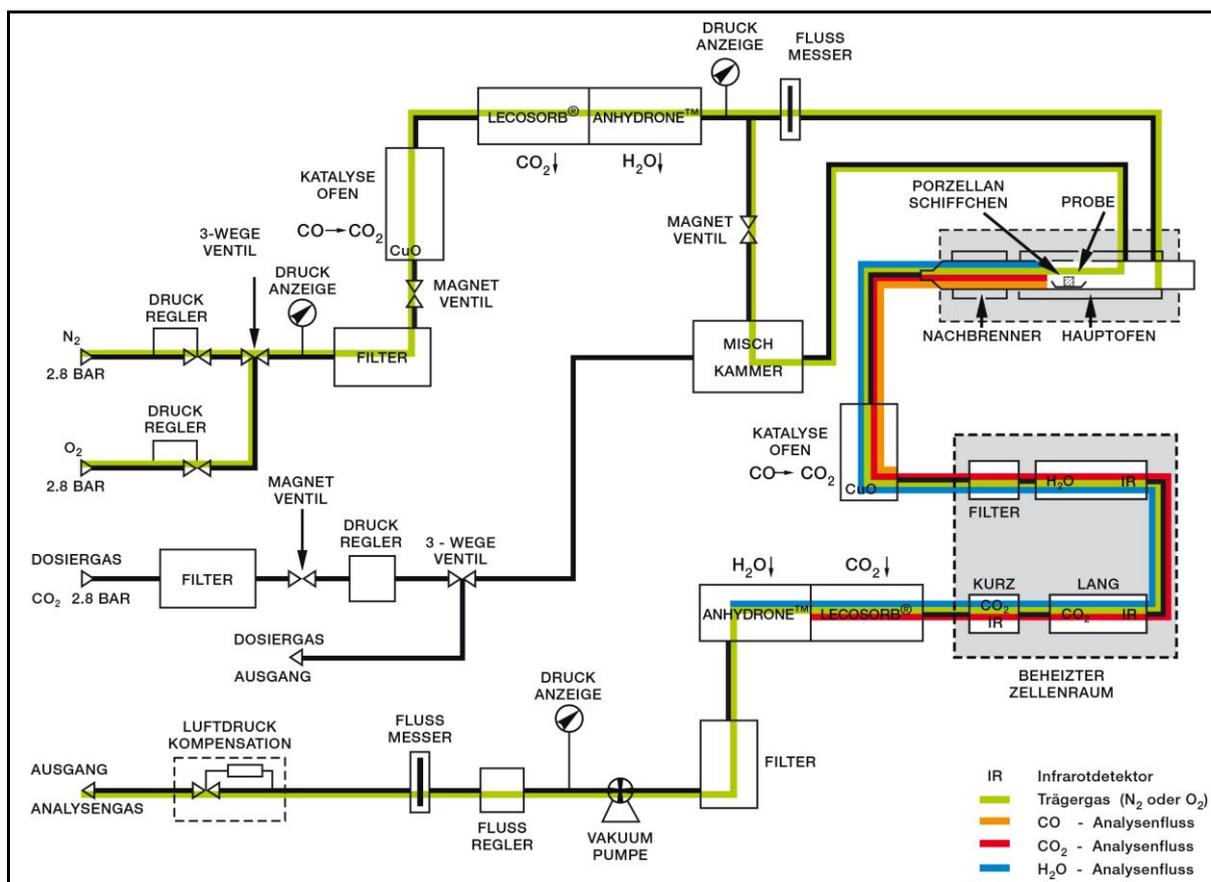


Abb. 4-7 Schematisches Gasflussdiagramm des LECO RC-412 Multiphasen-Kohlenstoffanalysators. Gefiltertes, von H_2O und von im Katalyseofen (CuO als Katalysatormaterial) zu CO_2 oxidiertes CO befreites Trägergas (N_2 oder O_2 , in grün dargestellt) wird mit einem Druck von 2,8 bar mit einem Dosiergas in den Hauptofen eingebracht, in dem sich die zu untersuchende Probe in einem SiO_2 -Glas- oder Porzellanschiffchen befindet. Eine Nachverbrennung des entstandenen Gasmischens aus CO und H_2O findet im Nachbrenner statt. Das entstandene CO -Analysengas (CO -Analysenfluss, gelb) wird in einem Katalyseofen (CuO als Katalysatormaterial) zu CO_2 -Analysengas (CO_2 -Analysenfluss, rot) oxidiert und der CO_2 -Gehalt des Analysenflusses mit Hilfe zweier beheizter IR-Messzellen gemessen. H_2O -Analysengas (H_2O -Analysenfluss, blau) wird von einer weiteren IR-Messzelle erfasst. CO_2 - und H_2O -Analysengas werden nach dem Verlassen des beheizten Zellraums erneut gefiltert, bevor sie mittels Vakuumpumpe abgesaugt und über den Ausgang dem Abzug zugeführt werden. Der Gasfluss wird mittels zweier Flussmesser und mehreren Druckanzeigen überwacht und durch drei Druckregler geregelt (nach LECO 2000).

Das Probenmaterial (0,1 g) wird zur Messung im LECO RC-412 in ein Schiffchen aus SiO_2 -Glas eingewogen und bei einer Temperatur von $1000\text{ }^\circ\text{C}$ unter Sauerstoffatmosphäre verbrannt. Das als Trägergas dienende O_2 durchströmt zuerst zwei Filter, um es von CO_2 und H_2O zu reinigen.

Das bei der Verbrennung im Hauptofen gebildete CO- und H₂O-Gas wird durch einen Nachbrenner und einen Katalyseofen geleitet, wobei im Katalyseofen Oxidation von CO zu CO₂ stattfindet. Das Gasgemisch strömt weiter in eine beheizte IR-Messzelle, in der die einfallende infrarote Strahlung erfasst wird. Ein erster Filter lässt nur die Wellenlängen von H₂O durch, ein zweiter nur die von CO₂. Die Detektoren reagieren auf Energieunterschiede zwischen dem reinen Träger- und dem Messgas des CO₂-, bzw. H₂O-Analysenflusses, woraus sich die Konzentrationen der beiden Gase ableiten lassen. Für CO₂ gibt es zwei Detektoren, je nach Höhe der CO₂-Konzentration im Analysenfluss, einen für hohe und einen für niedrige. Für H₂O gibt es nur einen Detektor.

4.7 Thermogravimetrische Analyse

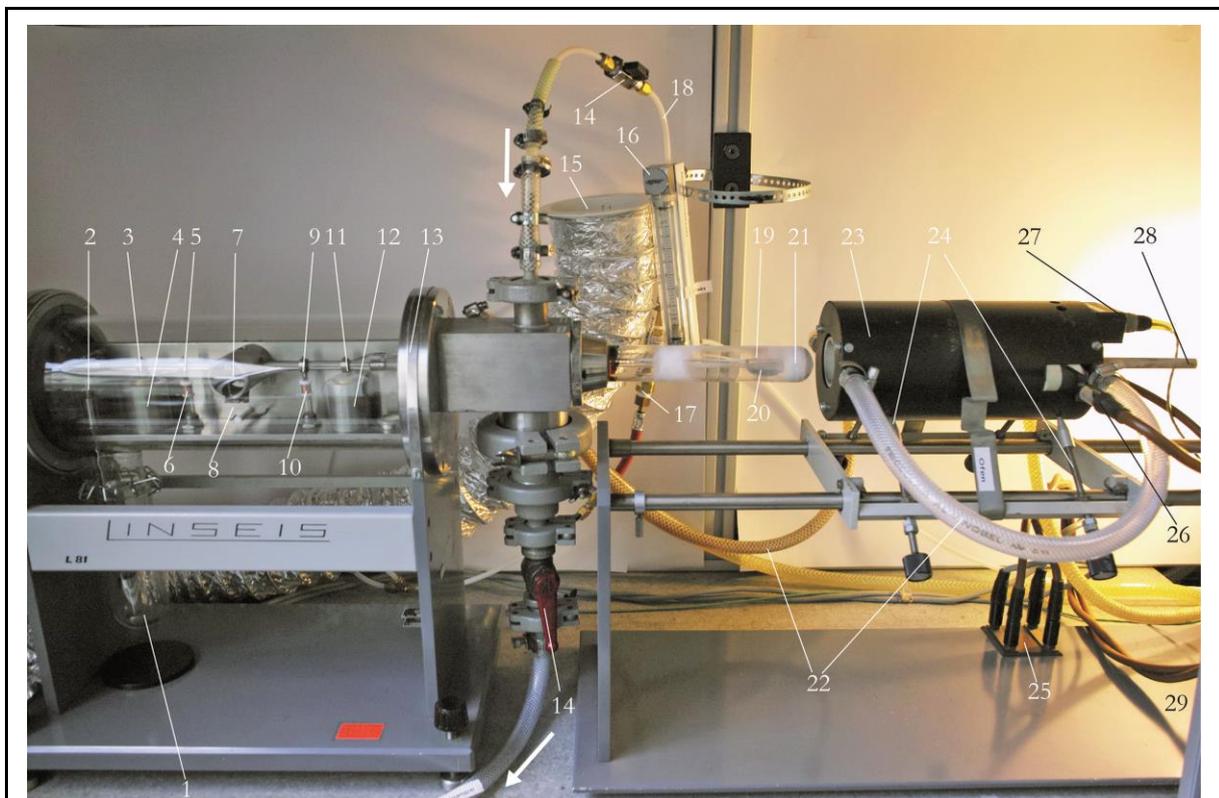


Abb. 4-8 Die Thermowaage Linseis L81 mit horizontaler Messanordnung und heruntergeschobenem Ofen. Die Pfeile zeigen die Gasflussrichtung an. Der Pfeil am unteren Bildrand zeigt zur Vakuumpumpe. 1 Gegengewicht, 2 Spannband, 3 Tauchspule 1, 4 Tauchspulsystem 1, 5 Ferritkern 1, 6 induktiver Geber 1, 7 Spannbandhalterung, 8 Stromzuführung über Goldbändchen für Tauchspulen und Thermospannung, 9 Ferritkern 2, 10 induktiver Geber 2, 11 Tauchspule 2, 12 Tauchspulsystem 2, 13 Thermowaagenchassis, 14 Abstellhahn, 15 Absaugung, 16 Schwebekörperdurchflussmesser, 17 Sicherheitseinrichtung, 18 PTFE-Schlauch, 19 Thermoelement, 20 Probenlöffel, 21 Schutzrohr, 22 Kühlschlauch, 23 Ofen, 24 Justierschrauben für Ofenverstellung, 25 Steckerfeld für Ofenheizung, 26 Stecker der Widerstandsheizung, 27 Anschluss des Ofenthermoelements, 28 Keramikstopfen, 29 Ofengestell. Im Bild nicht zu sehen ist ein ölgefülltes Manometer zur Bestimmung des Drucks innerhalb der Thermowaage (eigene Darstellung).

In einer Thermowaage können Proben kontrolliert erhitzt und wieder abgekühlt werden. Gleichzeitig werden Gewichtsveränderungen der Probe registriert und diese in Abhängigkeit von der Zeit in einem Thermogramm aufgezeichnet.

Für die TGA wurde eine Thermowaage von Linseis vom Typ L81 mit waagerechter Messanordnung verwendet (s. Abb. 4-8). Die waagerechte Arbeitsweise erlaubt wegen des sehr langen Hebelarms Messungen mit sehr hoher Empfindlichkeit. Hierfür befindet sich die Probe in einer löffelfar-tigen Probenaufnahme aus SiO_2 -Glas, die an ein langes Glasrohr aus demselben Material angeschmolzen ist. Die Probentemperatur wird mit einem Bimetall-Thermoelement aus PtRh/Pt er-mittelt. Um die Probenaufnahme herum befindet sich ein Schutzrohr aus SiO_2 -Glas, das an das Thermowaagenchassis geschraubt wird. Das Schutzrohr dient zur Abdichtung der Thermowaage ggü. der Luftatmosphäre, damit Messungen mit brennbaren Gasen sicher durchgeführt werden können. Über dieses Schutzrohr lässt sich ein wassergekühlter röhrenförmiger Keramikofen schie-ben, der Proben auf bis zu $1100\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzen kann. Ein Haartrockner mit Kaltluftstufe dient zum schnellen Abkühlen des Schutzrohrs und der darin befindlichen Probe und des Ofens auf Raum-temperatur.

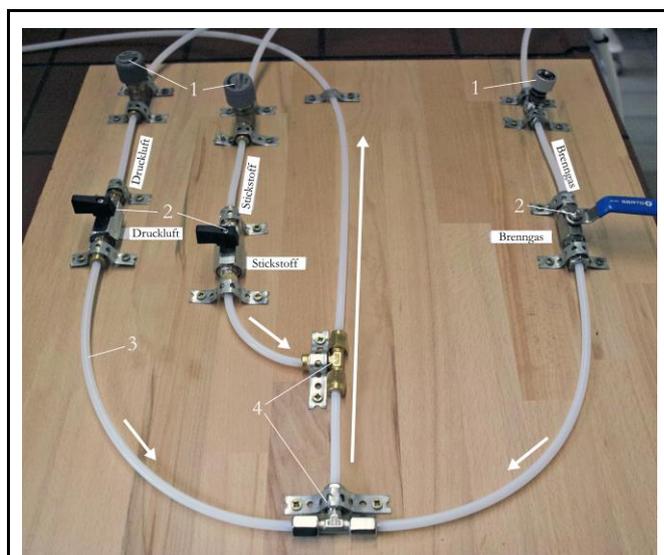


Abb. 4-9 Die Manuelle Gasmischstation der TGA. Die Pfeile zeigen die Gasflussrichtung an. Der lange Pfeil zeigt in Richtung TGA. 1 Regulierventil, 2 Kugelhahn, 3 PTFE-Rohr, 4 T-Verschraubung (eigene Darstellung).

Zur Arbeit mit definierten Gasflussmen-gen und Wechseln der Gasatmosphäre in der TGA waren Um- und Anbauten an der Thermowaage erforderlich. Um Gaswech-sel durchzuführen, wurde eine manuelle Gasmischstation verwendet (s. Abb. 4-9), die drei Eingänge (Druckluft, Stickstoff und Brenngas) und einen Ausgang zur Thermowaage besitzt. Die Verrohrung ist mit PTFE-Rohren (Serto) mit einem In-nendurchmesser von 4 mm ausgeführt. Die Gasmenge kann primär mit den Fla-schendruckminderern an den Gasflaschen und einem Präzisionsdruckregler (Grulms, FDR.02 B2S) für die im Labor vorhandene

Pressluft eingestellt werden. Die Pressluft wird mittels eines Mikro- und eines Aktivkohlefilters vor der Durchleitung durch den Präzisionsdruckregler gefiltert. Dies ist für das Gas aus Gasflaschen (Reinheitsklasse p. a.) nicht erforderlich. Eine Feinjustierung kann mit den Regulierventilen (Serto), die den Kugelhähnen vorgeschaltet sind, erfolgen. Mit einer Vakuum-Membranpumpe (VWR by

Vacuubrand, VP 2 Autovac mit Vakuum-Controller CVC 3000) lässt sich die Thermowaage und der Gasweg bis zu den Kugelhähnen der Gasmischstation (Serto) evakuieren. Das evakuierbare Volumen umfasst ca. 4 l. Die Gasmenge zur Thermowaage hin wird an einem Schwebekörperdurchflussmesser (VAF, Typ SAS), abgelesen. Der Messbereich liegt bezogen auf Luft zwischen 0,3 und 3,0 l/min, die Genauigkeit nach VDI/VDE 3513 bei $\pm 2,5$ %. Den Druck in der Thermowaage zeigt ein Glycerinmanometer mit einem Anzeigebereich von -1,0 bis +1,5 bar an.

Um die Thermowaage herum befindet sich aufgrund der anstehenden Versuche mit Brenngas eine Explosionsschutzbox aus Aluminiumprofilen mit 3 mm dicken Stahlplatten in den Zwischenräumen und einer Frontklappe mit einem Sichtfenster aus Polycarbonat. Vor jeder Messung soll die Frontklappe mit Ketten fixiert werden, damit sie im Falle einer Explosion nur wenige cm aufschwingen und die Druckwelle kontrolliert entweichen kann. Die Box ist mittels Transportbändern mit der auf dem Labortisch aufgelegten Betonplatte verzurrt, auf der die Thermowaage und das Ofengestell steht. Mit einem radialen Rohrventilator (Typ DJT 10-25B), mit einer Leistung von 248 m³/h, können möglicherweise austretende Gase aus der Explosionsschutzbox abgesaugt werden. Die Box steht links und rechts zudem über, so dass eine gute Belüftung gewährleistet ist. Zudem sind zwei automatische Sicherheitseinrichtung mit Mehrfachfunktion nach EN730-1, ISO 5175, AS 4603, TRAC 207 (Harris, 188-TL-DK) für Brenngas in den Gasweg installiert. Zur Überprüfung der Raumluft wurden ein Gasmelder für Propan, Butan und Methan (mumbi, m-GM100) an der Raumdecke und ein weiterer für Kohlenmonoxid (Kidde, X10-D) auf ca. 1,50 m Höhe installiert.

Mit der Thermowaage sind in der vorliegenden Ausbaustufe verschiedene Messverfahren möglich: isobares Messverfahren, isothermes Messverfahren, Messungen unter Vakuum und Messungen mit eingestellter Atmosphäre. Aufgrund der Fragestellungen kamen alle genannten Messverfahren zur Anwendung.

Über einen PC mit Reglerkarte erfolgte die Ofensteuerung. Verwendet wird hierzu die Software Linseis STA von 1998. Mit dieser können Messprogramme für Heizrate und Temperaturverlauf eingestellt werden. Mittels eines Stellglieds wird der Ofen beheizt. Das Signal des Thermoelements wird von der Reglerkarte erfasst, woraufhin diese das Stellglied ansteuert. Die Datenerfassung erfolgt mit Hilfe des Thermowaagenverstärkers Amplifier L 81, der mit der Reglerkarte verbunden ist. Auch die Einstellung für die Einwaagekompensation, welche die Empfindlichkeit der Datenaufzeichnung bestimmt und die Tara-Einstellung erfolgt über den Thermowaagenverstärker. Gewichtsveränderung und Proben temperatur werden an einem Rechner in Echtzeit erfasst. Die erhaltenen Thermogramm-Daten können mit der Software Linseis TA Version 2.0.2 ausgewertet werden.

4.8 Mikro-Raman-Spektroskopie

Die Mikro-Raman-Spektroskopie ist ein zerstörungsfreies Untersuchungsverfahren für Moleküle und Festkörper. Man kann damit gasförmige, flüssige und feste Phasen untersuchen. Es sind sowohl Elemente bzw. deren verschiedene Modifikationen, wie z. B. Kohlenstoff (Diamant und Graphit), als auch molekular aufgebaute Stoffe (bspw. Kohlenwasserstoffe) sowie kovalent-ionische Festkörper (bspw. Silikate) identifizierbar.

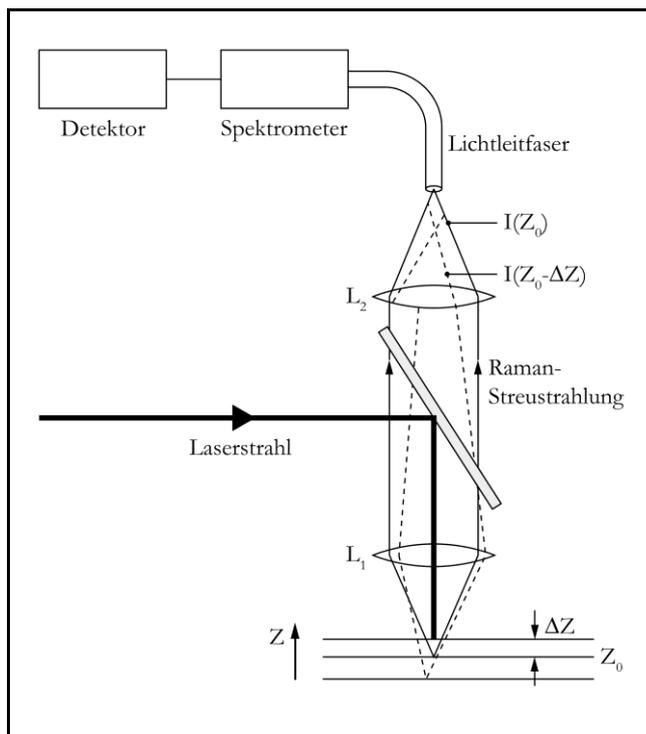


Abb. 4-10 Schematischer Aufbau eines konfokalen Raman-Spektrometers. Trifft Laserlicht auf eine Probe, entsteht Raman-Streustrahlung. Die Linse L_1 sammelt die Raman-Streustrahlung, die Linse L_2 fokussiert diese in die Lichtleitfaser, die sie zum Spektrometer und zum Detektor führt. Allein Raman-Streustrahlung mit $I(Z_0)$, die in der Ebene Z_0 , senkrecht zur optischen Achse, erzeugt wird, erreicht die Lichtleitfaser und kann erfasst werden. $I(Z_0 - \Delta Z)$ trifft nicht auf die Lichtleitfaser. Zwischen L_1 und L_2 befindet sich beim XploRA zusätzlich eine Aperturblende. Die Lichtleitfaser ist durch Spiegel ersetzt (eigene Darstellung verändert nach Demtröder 2015, S. 155).

Die Mikro-Raman-Spektroskopie eignet sich besonders gut zur direkten Bestimmung von Mineralphasen im Dickschliff oder auch im Streupräparat, da keine plane Oberfläche erforderlich ist. Bei Streupräparaten kann daher genau ermittelt werden, welche Mineralzusammensetzung die Kruste eines Sauerstoffträgers hat.

Trifft ein Lichtstrahl auf eine feste, flüssige oder gasförmige Probe kann dieser die Probe durchstrahlen, aber auch absorbiert oder gestreut werden. Bei dem größten Teil dieses gestreuten Lichts handelt es sich um Rayleigh-Streustrahlung. Nur weniger als 0,1 % der Streustrahlung ist Raman-Streustrahlung. Diese besteht aus Stokes- und Anti-Stokes-Ramanlicht. Zur Erzeugung von Raman-Streuung mit gut messbarer Intensität wird Laserlicht verwendet. Die Verwendung eines integrierten konfokalen Mikroskops gestattet Messungen an Partikeln bis zu $1 \mu\text{m}^2$ Größe. Bei optisch transparenten Proben können Tiefenschichtmessungen oder

Messungen an Inklusionen (bspw. Wasser oder flüssiges Kohlendioxid in Gesteinsproben) durchgeführt werden.

Das verwendete halbautomatische konfokale Mikro-Raman-Spektrometer XploRA von Horiba Jobin Yvon besteht aus einem Lichtmikroskop von Olympus mit drei Objektiven für 10-, 50- und

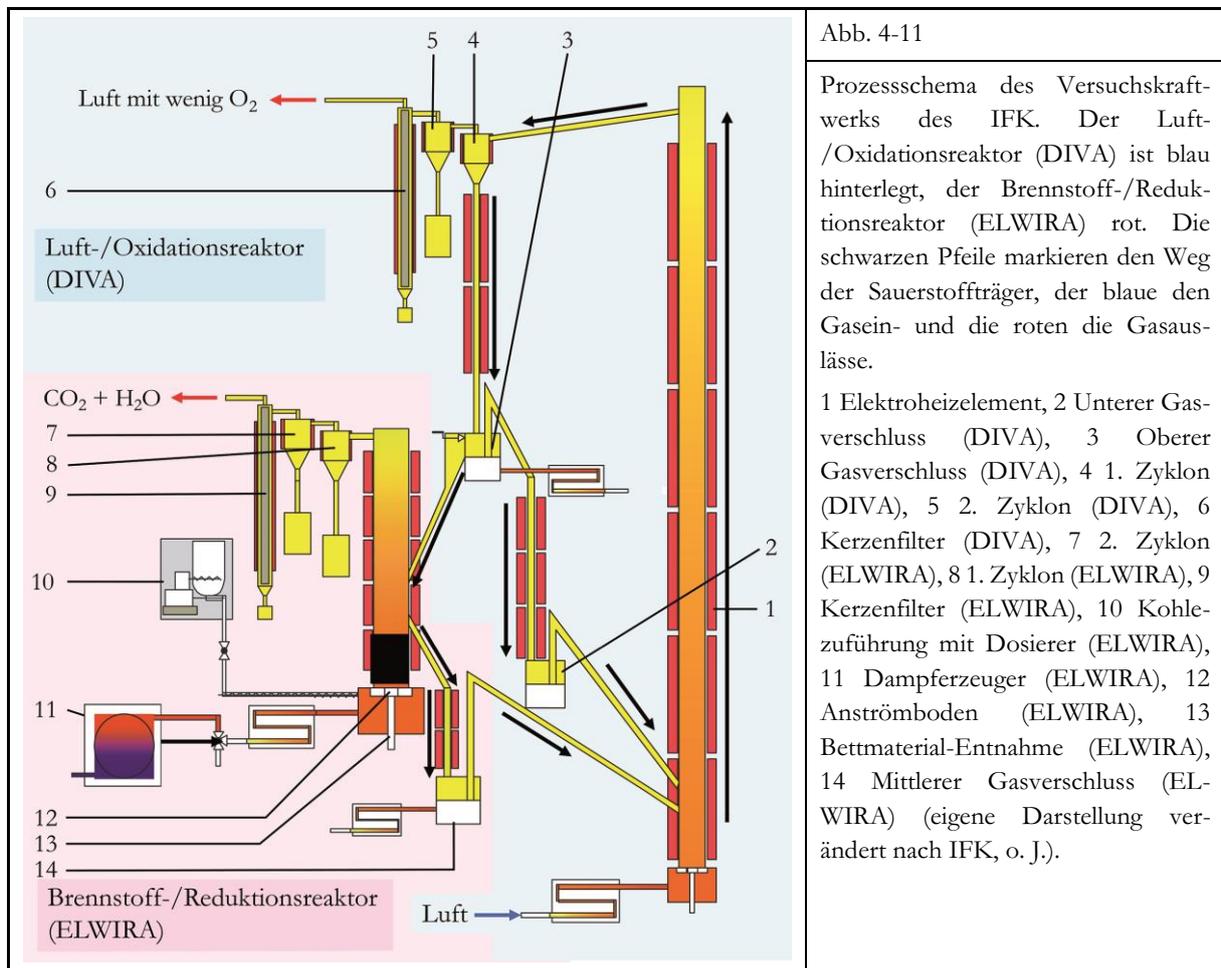
100-fache Vergrößerung, einer Videokamera und einem Aufsatz für die Mikro-Raman-Spektroskopie. Der Aufbau des Mikro-Raman-Spektrometers ist in Abb. 4-10 dargestellt. Für die Mikro-Raman-Spektroskopie stehen zwei Laserquellen mit den Wellenlängen 532 nm (grün, Laserleistung 25 mW, Strahldurchmesser 1,1 mm, Divergenz $< 0,6$ mrad) und 628 nm (rot, Laserleistung 24 mW, Strahldurchmesser 4 mm, Divergenz $< 0,7$ mrad) zur Verfügung. Die Eindringtiefe des Laserstrahls in die Probe steigt mit zunehmender Wellenlänge an und kann von unter 1 μm bis zu mehreren μm reichen. Die Laserlichtmenge, die auf die Probe trifft, lässt sich mittels Filter (0,1 %, 1 %, 10 %, 25 %, 50 %, 100 %), Aperturblende (100 μm , 300 μm , 500 μm) und Schlitz (50 μm , 100 μm , 200 μm) begrenzen. Vier Gitter mit unterschiedlichen Gitter rasterungen pro Millimeter von jeweils 600 gr./mm, 1200 gr./mm, 1.800 gr./mm und 2.400 gr./mm erlauben in Kombination mit den verschiedenen Lasern eine Abdeckung der spektralen Auflösung des Geräts mit Wellenzahlen von 100 cm^{-1} bis 6.000 cm^{-1} . Ein integriertes asymmetrisches Czerny-Turner-Spektrometer mit einer Brennweite von 200 mm findet Anwendung. Ein 2D-CCD-Chip mit Peltier-Element-Kühlung und einer Auflösung von 1024×256 Pixeln zeichnet die Intensitäten und Wellenzahlen des auf ihn fallenden Lichts auf, woraus computergestützt das Raman-Spektrum errechnet wird. Alle Einstellungen werden mit der Software LabSpec 5.58.25 vorgenommen. Aufgrund der zu erwartenden Inhomogenität der Probenoberfläche ist ein Tisch mit Verstellmöglichkeiten im Submikrometerbereich in allen drei Achsen erforderlich. Daher ist ein elektronisch steuerbarer Mikroskoptisch mit Schrittmotorantrieb und Joysticksteuerung (Märzhäuser Wetzlar) installiert.

4.9 Versuchskraftwerk des IFK

Bei der Testanlage (s. Abb. 4-11) handelt es sich um ein Versuchskraftwerk mit zwei Wirbelschichtreaktoren. Der Luft-/Oxidationsreaktor (DIVA) ist als zirkulierende Wirbelschicht, der Brennstoff-/Reduktionsreaktor (ELWIRA) als stationäre Wirbelschicht ausgeführt. Abb. 3-7 zeigt die Strömungsverhältnisse und Zirkulationsströmungen von Gas/Dampf und Feststoffen in einem Wirbelschichtreaktor. Beide Reaktoren sind miteinander verbunden, so dass die Sauerstoffträger vom einen in den anderen Reaktor transportiert werden können. Die Sauerstoffträger werden im Luft-/Oxidationsreaktor mit Luft fluidisiert, im Brennstoff-/Reduktionsreaktor mit Wasserdampf bei einer Temperatur von ca. $620\text{ }^\circ\text{C}$. Fluidisierung bedeutet, dass die Sauerstoffträger mit einem Fluid vergleichbare Eigenschaften annehmen. Die Gase werden von den Sauerstoffträgern getrennt, so dass eine Vermischung der gasförmigen Phasen in den Reaktoren ausgeschlossen wird.

Die Versuchsanlage hat eine Leistung von 10 kW_{th} . Als Brennstoff dient gemahlene Steinkohle, die im Brennstoff-/Reduktionsreaktor verbrannt wird. Die Kohle selbst, deren Vergasungsprodukte

(CO, H₂, CH₄) und die entstehenden Flugaschen kommen dabei in der Wirbelschicht in Kontakt mit den Sauerstoffträgern. Die notwendige Temperatur für die Durchführung des CLC-Prozesses wird jedoch von Elektroheizelementen produziert und nicht aus der Verbrennung der Kohle gewonnen. Die Elektroheizelemente sind um Reaktoren, Zyklone und Kerzenfilter herum montiert. Zyklone sind weit verbreitete Bauteile zur Trennung von Feststoffen, wie Asche oder Sauerstoffträgern, vom Rauchgas. Kerzenfilter sind den Zyklonen nachgeschaltet und filtern noch feinere Partikel aus dem Gasstrom. Zyclone und Kerzenfilter dienen der Rauchgasreinigung. Die zu verwendende Steinkohle stammt aus der Grube Göttelborn, die in der Gemeinde Quirschied im Saarland liegt. Die Partikelgrößen liegen bei dieser Kohle zwischen 0,5 und 1,5 mm. Der Luft-/Oxidationsreaktor hat eine Höhe von 12 m, einen Durchmesser von 70 mm und wird auf 850 °C beheizt. Der Brennstoff-/Reduktionsreaktor hat eine Höhe von 3,5 m einen Durchmesser von 150 mm und wird auf 920 °C beheizt. Die Probennahme kann am unteren (2), mittleren (14) und oberen (3) Gasverschluss und dem jeweiligen Zyklon von Luft/Oxidations- und Brennstoff-/Reduktionsreaktor (4, 5, 7 und 8) erfolgen, aber auch an den Kerzenfiltern (6 und 9). Eine Menge von ca. 50 kg Sauerstoffträgern ist für den Betrieb dieses Versuchskraftwerks erforderlich. Es werden ca. 120 kg Sauerstoffträger im Massenstrom pro Stunde durch die Anlage bewegt.



5 Gang der Untersuchung und experimentelle Versuchsabfolge

Mit Hilfe des Untersuchungsgangs, der in diesem Kapitel beschrieben wird, soll die Eignung ausgewählter eisenhaltiger Erze als Sauerstoffträger festgestellt und die in den einzelnen möglichen Sauerstoffträgern ablaufenden Prozesse bei Reduktion und Oxidation mit mineralogischen Untersuchungsmethoden, insbesondere auch den bildgebenden, deutlich gemacht werden.

5.1 Vorbereitung und mineralogische Untersuchung

5.1.1 Beschaffung des Probenmaterials für CLC

Das Probenmaterial, das auf seine Tauglichkeit als möglicher Sauerstoffträger für CLC getestet werden soll, wurde von Hochschulen, Rohstoffhändlern, Hüttenwerken, Erzproduzenten und auch bei Exkursionen durch Probennahme beschafft. Hierdurch sollte eine möglichst große Auswahl von unterschiedlichen Materialien generiert werden.

Schon geringe Probenmengen, wie bspw. Proben in der Größe eines Handstücks, sind für die nachfolgend beschriebenen Untersuchungsschritte ausreichend. Die Ausnahme bildet das Versuchskraftwerk des IFK. Für Untersuchungen in einem CLC-Testkraftwerk müssen erheblich größere Mengen des Materials beschafft werden, um jenes unter Realbedingungen untersuchen zu können. Hierfür werden je nach Anlagengröße ca. 50 bis 100 kg Sauerstoffträger benötigt. Es sollen jedoch nur wenige Versuche im Versuchskraftwerk durchgeführt werden und nur mit Materialien, die sich als besonders geeignet erwiesen haben.

Für die Wiederbeschaffung ist es erforderlich, dass die ursprüngliche Probenherkunft bekannt ist. Sollte dieses Kriterium nicht erfüllt sein, kann das Material dennoch als Muster für vergleichbare Substanzen dienen, die von anderen Lokalitäten beschafft werden können.

5.1.2 Makroskopische Untersuchung des Rohmaterials

Nach Vorliegen des Probenmaterials erfolgte eine erste Materialauswahl anhand makroskopischer Methoden. Kriterien hierfür sind die Korngröße und die Abriebs- und Bruchfestigkeit der Proben. Ein Ausschlusskriterium für CLC in Wirbelschichtreaktoren ist eine Korngröße von unter 125 μm . Proben mit sehr kleinem Korndurchmesser werden zwar in einem CLC-Kraftwerk fluidisiert, jedoch bereits nach der ersten Einbringung in einen Reaktor mit dem Abgasstrom wieder ausgetragen. Liegt die Korngröße unter 125 μm , ist die Probe für CLC nicht verwendbar.

Sind die Korndurchmesser zu groß, also über ca. 250 μm , lassen sich die Proben nicht fluidisieren, es entsteht entweder keine Wirbelschicht oder eine nur instabile. In diesem Fall sind allerdings weitere Aufbereitungsschritte, wie ein Aufmahlen, erforderlich, so dass sich die Probe durchaus für weitere Untersuchungsschritte qualifizieren kann.

Ein weiteres Auswahlkriterium ist die Abriebs- und Bruchfestigkeit der Proben, die über ihre Eignung als Sauerstoffträger entscheidet. Sauerstoffträger erfahren in der Wirbelschicht viele Kollisionen. Lassen sich Proben leicht zerdrücken oder erzeugen sie einen Materialabrieb beim Kratzen mit dem Fingernagel sind sie mit großer Wahrscheinlichkeit als Sauerstoffträger ungeeignet.

5.1.3 Mineralogische Untersuchung des Rohmaterials

5.1.3.1 Quantitative Röntgenfluoreszenzanalyse

In einem ersten apparativen Untersuchungsschritt wurde bei jedem sich noch in der Auswahl befindlichen möglichen Sauerstoffträger eine Untersuchung mittels RFA (s. Kap. 4.2) durchgeführt. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf den Elementkonzentrationen von Si, Al, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti, P, Fe, Cr, Ni, V und Zn, also den Hauptelementen. Diese wurden durch Messungen an Schmelztabletten ermittelt. Ziel der Untersuchung soll ein erstes Ausschließen von möglicherweise ungeeigneten Proben anhand der Anteile der für CLC nutzbaren Oxide des Elements Eisen sein. Höhere Anteile der genannten Oxide lassen erwarten, dass die Sauerstoffträger im Temperaturbereich von CLC in den jeweiligen Reaktoren höhere Mengen von Sauerstoff aufnehmen bzw. wieder abgeben. Die RFA erlaubt zudem, auch durch die Spurenelementanalyse mit Presstabletten, Aussagen über die mögliche Toxizität der Proben für Mensch und Umwelt zu machen. Auch ein hoher Anteil von Karbonaten stellt ein Ausschlusskriterium dar. Chemical Looping fände dann entweder gar nicht mehr oder nur noch in geringem Maße statt. Zudem wird beim Erhitzen von Calciumkarbonat (CaCO_3) bei 1 atm und Temperaturen von ca. 900 °C CO_2 frei. Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) wandelt sich bereits bei Temperaturen von ca. 675 °C in CaCO_3 , MgO und CO_2 um (vgl. Hedvall 1953). Bei CLC soll aber die Produktion von weiterem CO_2 verhindert werden. Die Kohlenstoff- und Wassergehalte können hingegen nicht mittels RFA, sondern mit der Kohlenstoff-/Wasser-Analytik (s. Kap. 5.1.5.1) bestimmt werden.

Zur Herstellung von Schmelztabletten wurden zuerst die unbehandelten Rohproben in Abhängigkeit vom Durchmesser gegebenenfalls mit einem Geologenhammer vorzerkleinert, in der Retsch RS 100 Scheibenschwingmühle mit einer Mahlgarnitur aus Wolframcarbid auf μm -Durchmesser zerkleinert und im Anschluss drei Tage lang bei 50 bis 60 °C zuzgl. eines Tages bei 100 °C im

Trockenschrank getrocknet. Damit die Probe aufgeschmolzen werden kann, bedarf es eines Flussmittels, das wie die Rohproben, für die Herstellung von Schmelztabletten vorbereitet werden muss. Das Flussmittel Merck Spectromelt® A 12 ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) muss daher für 2 Stunden bei 450 °C geglüht und im Exsikkator abgekühlt werden. 0,5 g (Abweichung $\pm 0,0002$ g) Probe und 5 g (Abweichung $\pm 0,0002$ g) Flussmittel werden eingewogen und im Retsch Universal Labormischer UA-2 60 Minuten lang vermischt. Mit Hilfe des Schmelzaufschlussgeräts Brenner Fusion Machine Type VAA 2 wird das Gemisch in Tiegel (Legierung aus 95 Gew.-% Pt und 5 Gew.-% Au) auf ca. 1200 bis 1300 °C erhitzt und nach 3 bis 6 Minuten in oxidierender Atmosphäre in auf ca. 250 bis 400 °C temperierte Kokillen aus der gleichen Legierung gegossen und langsam abgekühlt. Alternativ ist eine Aufschmelzung im Muffelofen in Graphittiegeln mit anschließendem manuellen Gießen möglich, sollten „Platingifte“ wie bspw. C, S, P, Bi oder Cu in ihrem elementaren Zustand in der Probe vorhanden sein.

Nr.	K α -Bereich	L α -Bereich	Analysator-kristall	Kollimator	Detektor	Spannung (kV)	Stromstärke (mA)
1	Te-Ce	-	LiF 220	150 μm	Szintillationszähler	60	50
2	Mo-I	-	LiF 200	150 μm	Szintillationszähler	60	50
3	Br-Tc	At-Am	LiF 220	150 μm	Szintillationszähler	60	50
4	Zn-Br	Re-Fr	LiF 220	150 μm	Szintillationszähler	60	50
5	V-Cu	In-Ce	LiF 220	150 μm	Durchflusszähler	50	60
6	K-V	In-Ce	LiF 200	150 μm	Durchflusszähler	24	125
7	P-Cl	Zr-Ru	Ge 111	300 μm	Durchflusszähler	24	125
8	Si-Si	Rb-Sr	PE 002	300 μm	Durchflusszähler	24	125
9	Al-Al	Br-Br	PE 002	300 μm	Durchflusszähler	24	125
10	O-Mg	V-Se	PX1	300 μm	Durchflusszähler	24	125

Tab. 5-1 Die Messparameter der RFA (Analysatorkristall, Kollimator, Detektor, Spannung, Stromstärke, Start- und Endwinkel) für zehn programmierte Messbereiche.

Für die Messung von Spurenelementen wurden Presstabletten hergestellt. Hierzu wurden zuerst 3 g (Abweichung $\pm 0,0005$ g) Hoechst Wachs C ($\text{C}_{76}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2$) mit 12 g (Abweichung $\pm 0,0005$ g) in der Retsch RS 100 Scheibenschwingmühle auf μm -Durchmesser zerkleinert und mit drei Tage bei 50 bis 60 °C im Trockenschrank getrocknetem Probenpulver im Retsch Schüttelhomogenisator vermischt und hiernach in einer Stempel-Zylinder-Presse mit einer Belastung von 24 Tonnen zu einer zylinderförmigen Tablette verpresst.

Für die Messung wurden für jedes Element fest eingestellte Parameter gewählt (s. Tab. 5-1). Es sind 10 Messbereiche programmiert, die 10 K_{α} - und 8 L_{α} -Bereiche umfassen. Diese Bereiche umfassen das in der 2., bzw. 3. Spalte erstgenannte Element und alle weiteren bis zum zweitgenannten in der 2., bzw. 3. Spalte in aufsteigender numerischer Reihenfolge.

Zur Auswertung wird die Software SuperQ Manager von PANalytical in der Version 4 verwendet. Diese liefert bei den Hauptelementen die oxidische Zusammensetzung (Gew.-%), bei den Spurenelementen die elementare (ppm).

Die Nachweisgrenzen liegen für die meisten Hauptelemente zwischen 10 und 100 ppm. Die Ausnahmen bilden Silicium mit ca. 500 ppm und Aluminium mit ca. 400 ppm (s. Tab. 0-2). Der zählstatistische Fehler bewegt sich bei den Hauptelementen zwischen ca. 0,5 % und 3,5 %. Die Nachweisgrenzen für die Mehrzahl der Spurenelemente liegen zwischen 2,5 und 30 ppm (s. Tab. 0-3). Ausnahmen bilden Sm, Nd, La und Ce, deren Nachweisgrenzen zwischen ca. 70 und 170 ppm liegen. Der zählstatistische Fehler bewegt sich bei den Spurenelementen häufig zwischen ca. 0,5 % und 2 %.

5.1.3.2 WDS-Punktmessungen mittels Elektronenstrahlmikrosonde

Sollte es nicht möglich sein, für die RFA geeignete Schmelztabletten zu erzeugen, besteht die Möglichkeit, Bruchstücke von diesen wie in Kapitel 5.1.5.3 beschrieben, als Dickschliff zu präparieren und mittels WDS-Punktmessung in der EMS zu analysieren. Da das Verhältnis von Flussmittel zu Probe bekannt ist, kann die Elementkonzentration aus den Messdaten errechnet werden.

Spektrometer	Si	Al	Fe	Ni	Ti	Cr	Mg	Na	B	Mn	Ca
1	TAP	TAP									
2			LLIF	LLIF							
3					LPET	LPET					
4							TAP	TAP	PC3		
5										PET	PET

Tab. 5-2 Spektrometerbelegung für die WDS-Punktmessungen mit der EMS. Spalte 1 bezieht sich auf die Spektrometer 1 bis 5. In den Spalten 2 bis 12 stehen zuoberst die zu messenden Elemente und darunter die gewählten Analysatorkristalle.

Für Punktmessungen mit dem WDS wurde eine Beschleunigungsspannung von 15 kV und eine Strahlstromstärke von 10 nA gewählt. Die Kalibrierung der Einstellungen auf die einzelnen zu messenden chemischen Elemente gemäß der Spektrometerbelegung in Tab. 5-2 erfolgt für Silicium und Calcium auf dem Standard Wollastonit (CaSiO_3), für Aluminium auf Korund (Al_2O_3), für Eisen auf Hämatit (Fe_2O_3), für Nickel auf Bunsenit (NiO), für Titan auf Rutil (TiO_2), für Chrom auf

Eskolaït (Cr_2O_3), für Magnesium auf Periklas (MgO), für Natrium auf Albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), für Bor auf elementarem B und für Mangan auf Rhodochrosit (MnCO_3). Die Nachweisgrenzen bei WDS-Punktmessungen liegen generell im Bereich von etwa 10 bis 100 ppm. Bei der Untersuchung von Schmelztabletten mit genannten Einstellungen liegen die Nachweisgrenzen hingegen höher, so liegt diese für Nickel bei ca. 1000 ppm, für Mangan bei ca. 700 ppm, für Eisen bei ca. 500 ppm und bei allen anderen Elementen etwas darunter.

5.1.4 Aufbereitung der Proben für Vor- und Hauptstudie

Ziel der Aufbereitung ist es, die nach einer Vorauswahl geeignet erscheinenden Rohproben derart zu behandeln, dass diese auf Korngrößen mit Durchmessern zwischen 125 und 250 μm gebracht werden. Sowohl für die Vor- als auch für die Hauptstudie sollen die gleichen in diesem Schritt aufbereiteten Proben verwendet werden. Bei der Hauptstudie soll es sich aber nur um eine Auswahl der selben Proben handeln, die sich in der Vorstudie als geeignete mögliche Sauerstoffträger erwiesen haben.

In einem ersten Aufbereitungsschritt sollen die unbehandelten Rohproben in Abhängigkeit vom Ursprungsdurchmesser gegebenenfalls mit einem Geologenhammer vorzerkleinert werden, damit sie in die Mahlgarnitur der Scheibenschwingmühle passen. Im Falle, dass die Proben bereits Durchmesser im sub-mm-Maßstab aufweisen, kann direkt zum Sieben gegangen werden. Größere Proben sollen im Anschluss mittels Scheibenschwingmühle für 1 Sekunde bei geringer Drehzahl trocken gemahlen werden. Hiernach erfolgt ein Trocken-Siebe-Vorgang mit einer Fritsch Analysette 3 Vibrations-Analysesiebmaschine. Der Aufbau von oben nach unten ist folgender: Siebspanndeckel Plexiglas, Analysensieb mit einer Maschenweite von 250 μm , Analysensieb mit einer Maschenweite von 125 μm und Siebpfanne. Mittels einer Gurtverspannung wird der Aufbau zusammengehalten. Nach ca. 5-minütigem Sieben sollen die Probenfragmente im groben Analysensieb wieder in der Scheibenschwingmühle für 1 Sekunde aufgemahlen werden. Dieser Wechsel von Mahlen und Sieben wird so lange fortgeführt, bis die gewünschte Probenmenge mit Durchmessern zwischen 125 und 250 μm erzeugt worden ist.

Da Körner nach dem Mahlvorgang nicht in perfekter Kugelform vorliegen, sondern unregelmäßig geformt sind und somit auch langgestreckt ausgebildete durch die Maschen des Analysensiebs gelangen, die größere als die gewünschten Durchmesser aufweisen können, wird die Kantenlänge der quadratischen Sieblöcher als Äquivalentdurchmesser (125 bzw. 250 μm) verwendet.

5.1.5 Durchführung der mineralogischen Untersuchungen des aufbereiteten Materials

5.1.5.1 Kohlenstoff-/Wasser-Analytik

Der Multiphasen-Kohlenstoffanalysator kann, wie in Kapitel 4.6 beschrieben, als Simulation der ersten Aufheizphase der Sauerstoffträger im Kraftwerk verwendet werden. Neben der Klärung des Wasser- und des anorganischen C-Gehalts können Aussagen über ein mögliches Aufschmelzen der Proben bei der Betriebstemperatur des Multiphasen-Kohlenstoffanalysators von 1000 °C gemacht werden. Ein Aufschmelzen wäre ein Ausschlusskriterium. Auch hohe C-Gehalte würden sich negativ auf die Weiterverwendung der Probe auswirken.

Die Proben wurden bei 60 °C eine Nacht lang im Trockenschrank getrocknet. Für die Messung wurden ca. 0,1 g Probe im Korngrößenbereich von 125-250 µm in ein Schiffchen aus SiO₂-Glas abgewogen, in die Brennkammer geschoben und bei einer Temperatur von 1000 °C unter Sauerstoffatmosphäre verbrannt. Das entstehende Gas wird in einem Afterburner bei 800 °C nachverbrannt. Die Gesamtanalysedauer liegt bei dem RC-412 Multiphasen-Kohlenstoffanalysator bei 300 s. Nach Abschluss der Messungen werden zudem Standards für Kohlenstoff und Wasser gemessen.

Die erhaltenen Werte werden mittels der Kalibrierfaktoren, die sich aus den Messwerten der Verbrennung der Standards für Kohlenstoff (Calciumkarbonat) und Wasser (Calciumoxalat) und den zertifizierten Standards enthaltenen Kohlenstoff- (12,0 Gew.-%) bzw. Wassermengen (12,3 Gew.-%) errechnen lassen, berichtigt. Die Genauigkeit der zertifizierten C-Gehalte liegt bei einer Standardabweichung von ±0,02 Gew.-%, bei mehreren durchgeführten Messungen bei einer relativen Standardabweichung von ±3 Gew.-%; die Genauigkeit für Wassergehalte liegt bei einer Standardabweichung von ±0,1 Gew.-%, bei mehreren durchgeführten Messungen bei einer relativen Standardabweichung von ±3 Gew.-%. Die Nachweisgrenze für Kohlenstoff- und Wasseranalysen liegt für beide bei 0,01 Gew.-%.

5.1.5.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Ziel des Untersuchungsschritts ist die Klärung der Fragen, welche Mineralphasen nach der Probenaufbereitung vorhanden und wie die einzelnen Mineralphasenanteile gewichtet sind.

Um mögliche Veränderungen durch die Probenaufbereitung hin zum Korngrößenbereich 125-250 µm aufzuzeigen, sollen gemäß Kapitel 5.1.4 präparierte unaufbereitete Rohproben und auch Mahlgut mit Korndurchmessern unter 125 µm mittels XRD untersucht und durch eine Quantifizierung der Mineralphasengehalte beschrieben werden. Es könnten bzgl. der Mineralphasenzusammenset-

zung Abhängigkeiten von der Härte der einzelnen Mineralphasen zu den entstehenden Korngrößen bestehen, die aufgeklärt werden sollen. Ebenso sollte eine Untersuchung der gemörserten Rohprobe im Vergleich mit der Probe im Korngrößenbereich 125-250 µm ein vergleichbares Ergebnis wie der Vergleich von Proben im Korngrößenbereich 125-250 µm mit Proben kleiner als 125 µm liefern. Maßgeblich ist für die Untersuchung in Thermowaage und Versuchskraftwerk nur der Korngrößenbereich 125-250 µm. Der Einfluss des Mahlverfahrens auf den Gesamtprozess muss aber geklärt werden.

Das zu untersuchende Material wird zuerst im Achatmörser zerkleinert, sollte die Korngröße noch nicht im Mikrometerbereich liegen. Das entstandene Pulver, je nach vorliegender Probenmenge, wird in die Vertiefung eines passenden Probenträgers aufgebracht, gleichmäßig mit einem Spatel verteilt und mit einem Objektträger aus Glas plattgedrückt, um eine plane Probenoberfläche zu erhalten, die exakt der Höhe des Trägers selbst entspricht.

Für die Messungen wurden 40 kV Röhrenspannung und 40 mA Röhrenstrom eingestellt. Es kann von einer Nachweisgrenze von besser als 5 % ausgegangen werden.

$\frac{I_a}{I_b} = \frac{(I/I_c)_a X_a}{(I/I_c)_b X_b}$	
<u>Legende:</u>	
I_a	gemessene Intensität der Mineralphase a
I_b :	gemessene Intensität der Mineralphase b
$(I/I_c)_a$:	Verhältnis der Intensität des stärksten Reflexes der Probe a und der Intensität des stärksten Reflexes von Korund im Mischungsverhältnis 1/1
$(I/I_c)_b$:	Verhältnis der Intensität des stärksten Reflexes der Probe b und der Intensität des stärksten Reflexes von Korund im Mischungsverhältnis 1/1
X_a/X_b :	Verhältnis der Konzentrationen von Mineralphase a und b in Gew.-%
Tab. 5-3	Die RIR-Methode angewandt auf eine Mischung aus zwei beliebigen Mineralphasen zur quantitativen Bestimmung der Mineralphasengehalte in Gew.-% (verändert nach Snyder 1999, S. 75).

Zur Auswertung der gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramme dient die Software DIF-FRAC^{Plus} EVA Version 5.0 Revision 1 des Herstellers Bruker sowie die Match! Version 3.4.2 Build 96 von Crystal Impact mit der sich Mineralphasen identifizieren lassen. Die Software Match! verwendet die Crystallography Open Database (COD) Revision 189751, welche, verglichen mit erstgenannter Software, zusätzlich I/I_c -Parameter enthält, was die Anwendung der

Reference-Intensity-Ratio (RIR)-Methode zur Quantifizierung der Mineralphasengehalte mittels der röntgenpulverdiffraktometrischen Analyse erlaubt. I steht dabei für die gemessene Intensität

des stärksten Reflexes im Röntgenbeugungsdiagramm der gemessenen Substanz, I_c für die Intensität des stärksten Reflexes einer untergemischten identischen Menge an Korund (Al_2O_3) (vgl. Snyder 1999, S. 75 f.).

Bei der Identifikation der im Röntgenpulverdiffraktogramm enthaltenen Mineralphasen ist darauf zu achten, dass die in der Datenbank hinterlegten Reflexe möglichst auch von den Intensitätswerten her mit den gemessenen Reflexen zur Deckung zu bringen sind, da für jede in dieser hinterlegten Probe ein eigenes I/I_c -Verhältnis gespeichert ist. Des Weiteren ist auf eine hohe Qualitätsstufe der verwendeten Spektren aus der COD-Datenbank zu achten.

Tab. 5-3 zeigt die Formel der RIR-Methode für die Ermittlung des Masseverhältnisses zweier beliebiger Mineralphasen. Match! kann eine Vielzahl von Rechenoperationen simultan ausführen und dadurch die Verhältnisse aller identifizierten Mineralphasen errechnen. Die Messgenauigkeit der Methode wird mit besser als 15 % abgeschätzt (vgl. Sardela 2014, S. 17).

5.1.5.3 Streupräparateherstellung der Proben für Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie

Für die Herstellung von Streupräparaten werden, wie für die Herstellung von Dickschliffen auch, handelsübliche Objektträger aus Glas verwendet. Diese werden bereits vor dem Aufbringen doppelseitiger Kohlenstoffplättchen in einer Vakuumpräparationsanlage durch Lichtbogenverdampfung eines Kohlenstofffadens beschichtet, um eine optimale Ableitung des Probenstroms zu gewährleisten, der lokale Aufladungen erzeugen und den Ort des auftreffenden Elektronenstrahls auf die Probe beeinflussen kann. Wenn die Kohlenstoffplättchen aufgeklebt sind, können feinkörnige Proben aufgebracht werden. Ein leichtes Andrücken des Probenmaterials mit der abgezogenen Schutzfolie eines Kohlenstoffplättchens ist unerlässlich, um die Gefahr der Ablösung einzelner Partikel im Vakuum des REMs oder der Mikrosonde zu verhindern.

5.1.5.4 Untersuchung der Streupräparate mit dem Rasterelektronenmikroskop

Die Streupräparate müssen für Untersuchungen im REM zusätzlich mit der in Kapitel 5.1.5.7 beschriebenen Methode behandelt werden. Bei den Streupräparaten können mittels BSE- und SE-Aufnahmen Kornform und Korngrößenverteilung bestimmt werden, jedoch im dreidimensionalen Bereich und nicht nur im Anschnitt. Aussagen zu Sphärizität (Ähnlichkeit der Kornform mit einer Kugel) und Rundheit (Abrundung der Kornkanten) sind möglich. Das Hauptaugenmerk liegt bei den Streupräparaten auf der Untersuchung der Oberfläche und der Beantwortung der Frage, wie diese beschaffen ist. Mit dem zusätzlichen EDS-System können zudem semiquantitative Vollanalysen durchgeführt werden, um die Elementzusammensetzung der Kornoberfläche zu bestimmen.

5.1.5.5 Dickschliffpräparation der Proben für Untersuchungen mittels Auflichtmikroskopie, Rasterelektronen- und Mikrosondenanalytik

In einem Anschliff sollen Phasen und Gefüge unverfälscht wiedergegeben werden. Anschliffpräparate müssen aufgrund der angewandten Untersuchungsmethoden vollkommen eben und hochreflektierend sein (vgl. Baumann und Leeder 1991).

In einem ersten Schritt wurden dazu handelsübliche Objektträger aus Glas einseitig plan und parallel geschliffen, um diese auf eine definierte Dicke zu bringen. Da die Probensubstanzen im Rohzustand zumeist im cm- bis dm-Maßstab vorliegen, in der Vor- und Hauptstudie jedoch sehr feinkörnig ($< 250 \mu\text{m}$), fanden zwei Präparationsarten Anwendung. Feinkörniges Probenmaterial kann nicht direkt aufgeklebt, sondern muss in Hohlformen aus Keramik eingebettet werden. Die Bearbeitung einer Rohprobe in Handstückgröße verläuft, mit wenigen Ausnahmen (Sägen des Handstücks in ein Schliffklötzchen in Dickschliffgröße und einer Dicke von ca. 5 mm und gegebenenfalls anschließendem Tränken des gesägten Schliffklötzchens in Harz), wie die Bearbeitung eines Keramikplättchens, in das feinkörniges Probenmaterial eingebettet worden ist. Daher wird im Folgenden nur die Einbettung von feinkörnigem Probenmaterial beschrieben.

Zusammensetzung		Gew.-%
Siliziumoxid	SiO ₂	46
Magnesiumoxid	MgO	17
Aluminiumoxid	Al ₂ O ₃	16
Kaliumoxid	K ₂ O	10
Boroxid	B ₂ O ₃	7
Fluor	F	4

Tab. 5-4	Chemische Zusammensetzung der Macor-Glaskeramik für die Dickschliffpräparation (vgl. Schröder Spezialglas GmbH 2017).
----------	---

Für diese Keramikplättchen eignet sich besonders Macor-Glaskeramik. Die chemische Zusammensetzung der Keramik ist Tab. 5-4 zu entnehmen. Charakteristisch für diese Art Keramik ist die Ausscheidung glimmerartiger Kristallphasen, wie Phlogopit und Borphlogopit. Die Anteile von Glas- und Kristallphasen liegen bei 40 bzw. 60 %. Liegt der Anteil an Glimmer bei mindestens 60 %, lässt sich die Keramik spanend bearbeiten. Diese Eigenschaft ist besonders wichtig für die kommenden Bearbeitungsschritte.

Zur Herstellung der Hohlformen wurde aus einem Keramikblock mit der Dünnschliffsäge unter Wasserkühlung ein circa 1,2 mm dickes Plättchen herausgesägt. In das Plättchen wurden hiernach mit einem Diamantbohrer Löcher mit Durchmessern von 2,5 mm gebohrt. Danach wird mit einem Struers Knuth-Rotor-3 Schleif- und Poliertisch mit Wasserkühlung geschliffen. Hierzu wird das Keramikplättchen einige Minuten auf eine rotierende Stahlscheibe gedrückt, auf der polykristalline Diamantkristalle als Schleifmittel in Kunstharz eingebettet sind. Der Korndurchmesser der Diamanten beträgt ca. 125 μm . Da die Schleifkörnigkeit fixiert vorliegt, wird dieser Vorgang als Schleifen bezeichnet. In weiteren Schritten wird das Plättchen auf einer angefeuchteten, mit Schleifpulver bestreuten Glasscheibe, von Hand kreisförmig hin und her

bewegt. Das Schleifmittel liegt lose vor und ist daher beweglich. Dieser Vorgang wird Lappen genannt. Zuerst auf Siliciumcarbid (SiC) mit einer 600er-Körnung (Korndurchmesser ca. $9\ \mu\text{m}$), danach auf SiC mit 1200er-Körnung (Korndurchmesser ca. $3\ \mu\text{m}$). Das Keramikplättchen wird mit dem Objektträger mittels eines UV-Klebers verbunden, der unter einer UV-Lampe binnen weniger Minuten vollständig aushärtet. Sofort danach werden die Bohrungen mit Aceton gereinigt und mit Druckluft getrocknet, bis alle UV-Kleberrückstände entfernt sind.

Nun werden die einzubettenden Proben und der Probenträger im Trockenschrank erwärmt, damit die Proben später leichter im Einbettmedium Araldit 2020 absinken. Araldit 2020 ist ein Zweikomponentenharz. Chemisch betrachtet, ein aliphatisches Amin-Addukt, mit folgenden im Sicherheitsdatenblatt des Herstellers Huntsman angegebenen Inhaltsstoffen: 39 bis 51 Gew.-% Isophorondi-amin ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2$) und 14 bis 20 Gew.-% Trimethylhexamethyldiamin. Die Hohlformen werden randvoll mit Araldit gefüllt. Hierauf wird das Probenmaterial gegeben, das unter- und für einige Minuten umgerührt werden muss, um ein möglichst blasenfreies Präparat zu erhalten. Hierauf folgt eine Auslagerung von 24 Stunden bei $60\ \text{°C}$ im Trockenschrank, bis der Kleber ausgehärtet ist.

Mit einer Dünnschleifsäge wird das Präparat auf ca. 1 mm abgedünnt. In einem weiteren Schritt wird die Probe endgeschliffen bis ca. $7\ \mu\text{m}$ über der Enddicke. Dies geschieht mit einer MPS2-Schleifmaschine der Firma Kugelmüller. Diese arbeitet mit einer Topfscheibe aus Bronze, in die Diamanten mit einem Korndurchmesser von ca. $3\ \mu\text{m}$ gesintert sind. Im Anschluss erfolgt ein Tränken mit Harz. Diese Tränkung wird hiernach mit der MPS2-Schleifmaschine erneut auf ca. $7\ \mu\text{m}$ über der Enddicke abgeschliffen.

Anschließend wird mit einer Poliermaschine vom Typ SPCompact 251P des Herstellers Ibendorf & Co. GmbH auf Tuch poliert. Die Politur erfolgt mit einem polykristallinen Diamantpoliermittel (Korndurchmesser ca. $1\ \mu\text{m}$) auf Alkoholbasis auf einem Poliertuch, bis eine Enddicke von ca. $200\ \mu\text{m}$ erreicht ist. Das Polieren ist eine Kombination aus Lappen und Schleifen. Schleifkörper liegen hierbei im Poliertuch ortsfest vor, sind aber dennoch in geringem Maße beweglich. Die Präparation ist nach dem Polieren, einem Ultraschallbad in Petrolether und einer Endreinigung mit Aceton abgeschlossen.

5.1.5.6 Untersuchung der Dickschliffe mit dem Lichtmikroskop

Mit der Auflichtmikroskopie können einerseits Kornform und Korngrößenverteilung der präparierten Partikel ermittelt werden, andererseits aber auch Aussagen, das Gefüge und die enthaltenen Mineralphasen betreffend, gemacht werden. Es wurde versucht, dieselben Stellen der Proben mit

Licht- und Rasterelektronenmikroskop zu untersuchen. Zur Überprüfung, ob die aus Elementaranalyse und XRD ermittelten Werte (in Gew.-%) mit der Mineralphasenabschätzung aus der Lichtmikroskopie (in Vol.-%) korrelierbar sind, ist die Kenntnis der Dichten der untersuchten Minerale erforderlich (s. Tab. 5-5). Minerale mit hoher Dichte, wie bspw. Magnetit und Hämatit, sind hierbei folglich stärker zu gewichten als Minerale mit niedriger Dichte, wie bspw. Quarz und Calcit.

	Eisen (g/cm ³)	Magnetit (g/cm ³)	Hämatit (g/cm ³)	Wüstit (g/cm ³)	Cohenit (g/cm ³)	Goethit (g/cm ³)	Siderit (g/cm ³)	Fayalit (g/cm ³)	Ilmenit (g/cm ³)	Pseudo- brookit (g/cm ³)
Dichte										
gemessen	7,3–7,87	5,18	5,26	5,88	7,20–7,65	4,28	3,96	4,392	4,72	4,33–4,39
berechnet	7,874	5,20	5,255	5,97	7,68	4,18	3,932	4,40	4,789	4,39
	Rutil (g/cm ³)	Quarz (g/cm ³)	Graphit (g/cm ³)	Calcit (g/cm ³)	Dolomit (g/cm ³)	Periklas (g/cm ³)	Biotit (g/cm ³)	Fluorit (g/cm ³)	Kaolinit (g/cm ³)	Anhydrit (g/cm ³)
Dichte										
gemessen	4,23	2,59–2,65	2,09–2,23	2,7102	2,86	3,56–3,68	2,7–3,3	3,175–3,184	2,61–2,68	2,98
berechnet	4,25	2,66	2,26	2,711	2,876	3,58	3,25	3,18	2,63	2,95

Tab. 5-5 Dichteangaben (in g/cm³) einiger relevanter Minerale in dieser Arbeit: Eisen (vgl. Anthony et al. 2018a), Magnetit (vgl. Anthony et al. 2018b), Hämatit (vgl. Anthony et al. 2018c), Wüstit (vgl. Anthony et al. 2018d), Cohenit (vgl. Anthony et al. 2018e), Goethit (vgl. Anthony et al. 2018f), Siderit (vgl. Anthony et al. 2018g), Fayalit (vgl. Anthony et al. 2018h), Ilmenit (vgl. Anthony et al. 2018i), Pseudobrookit (vgl. Anthony et al. 2018j), Rutil (vgl. Anthony et al. 2018k), Quarz (vgl. Anthony et al. 2018l), Graphit (vgl. Anthony et al. 2018m), Calcit (vgl. Anthony et al. 2018n), Dolomit (vgl. Anthony et al. 2018o), Periklas (vgl. Anthony et al. 2018p), Biotit (vgl. Anthony et al. 2018q), Fluorit (vgl. Anthony et al. 2018r), Kaolinit (vgl. Anthony et al. 2018s), Anhydrit (vgl. Anthony et al. 2018t).

5.1.5.7 Untersuchung der Dickschliffe mit dem Rasterelektronenmikroskop

Alle Präparate müssen vor der Untersuchung unter dem Elektronenstrahl zwingend mit Kohlenstoff bedampft (C-Bedampfung) oder mit Gold besputtert (thermische Verdampfung) und die Präparateoberflächen dadurch leitfähig gemacht werden. Ohne diese Maßnahme ist die Ortsfestigkeit des Elektronenstrahls nicht gegeben; dieser würde unkontrolliert über die Probe wandern. Die Bedampfung mit Kohlenstoff bietet ggü. dem Sputtern mit Gold den Vorteil, dass bei BSE-Aufnahmen der Elementkontrast sichtbar bleibt und EDS-Analysen möglich sind, da die Kohlenstoffbeschichtung nicht mitanalysiert wird, wohingegen die Goldbeschichtung keine sinnvollen EDS-Analysen erlaubt. Diese Beschichtung bietet sich allerdings für Aufnahmen mit großen Vergrößerungen zur besseren Darstellung der Präparateoberflächen an. Präparate müssen zudem mit leitfähiger Knetmasse oder Kupferklebeband mit dem Probenträger verbunden werden.

Die Aufnahme von BSE- oder SE-Bildern erfolgte mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV. Ebenso wie auch mit der Auflichtmikroskopie können Kornform und Korngrößenverteilung bestimmt werden. Besonders Bilder mit hohen Vergrößerungen liefern weitreichendere Informationen als die Auflichtmikroskopie. Erst mit dem REM können mit Hilfe des Materialkontrasts bei

Rückstreuелеktronenbildern Aussagen zur chemischen Homogenität der Proben gemacht werden. Mit dem zusätzlichen EDS-System können zudem semiquantitative Vollanalysen durchgeführt werden.

EDS-Analysen liefern Spektren mit elementspezifischen Peaks von Elementen ab Ordnungszahlen ≥ 10 . Die Nachweisgrenze liegt für diese Elemente bei 0,1 bis 0,2 Gew.-%. Quantitative Aussagen über die an einem Messpunkt vorliegenden chemischen Elemente sind folglich möglich. Auch hierfür wurde eine Beschleunigungsspannung von 20 kV gewählt.

Die bildgebenden Verfahren erlauben bspw. die Beschreibung der Präparatoberfläche bei Streupräparaten, eine Korngrößenbestimmung und Schnitte durch Präparate bei der Dickschliffpräparation.

5.1.5.8 Untersuchung der Dickschliffe mit dem EDS-System der Elektronenstrahlmikrosonde

Auch die EMS verfügt über ein EDS-System, das hingegen bereits Spektren von Elementen mit Ordnungszahlen ≥ 5 messen kann, wodurch O_2 -Gehalte nicht nur softwareseitig errechnet, sondern auch direkt gemessen werden können. Für quantitative Punktmessungen mit EDS wurde nach einer qualitativen Analyse und der Wahl der zu berücksichtigenden Elemente eine Messzeit von 60 Sekunden (zuzüglich Totzeit) pro Messpunkt gewählt. Die für die EDS-Analysen gewählte Beschleunigungsspannung liegt bei 15 kV, die Strahlstromstärke bei 10 nA. Die Nachweisgrenze kann für diese Werte auf 0,1 Gew.-% geschätzt werden. Der Messfehler in Gew.-% $\pm 1 \sigma$ ist stark abhängig von den auftretenden Elementkonzentrationen und reicht bei hohen Elementkonzentrationen bis zu ca. 0,3 Gew.-%. Bei geringen Elementkonzentrationen ist der absolute Messfehler hingegen niedriger.

Die jeweiligen O_2 -Gehalte wurden dabei messtechnisch erfasst. Die Messung und Auswertung erfolgte mit der Software NSS Spectral Imaging Version 3.0 von Thermo Fisher Scientific. Punktmessungen wurden zur Erhöhung der Messqualität an mehreren Messpunkten einer identifizierten Phase wiederholt.

Die errechneten Mittelwerte der Punktmessungen werden in Tabellen, getrennt nach Datensätzen, mit gemessenen und von der Software errechneten O_2 -Gehalten, angegeben. Zur Unterscheidung von Eisenoxiden untereinander, wie bspw. Hämatit und Magnetit, bei denen die Fe-Gehalte relativ nah beieinanderliegen, ist dies erforderlich, ebenso zur Bestimmung von Carbiden, da die Auswertesoftware einen relativ großen Fehler für die Berechnung von Sauerstoff aufweist und dieser fälschlich eingerechnet werden könnte. C-Gehalte können nicht exakt gemessen werden, hingegen

zeigen die zusätzlich grafisch erfassten EDS-Spektren einen erhöhten Kohlenstoffpeak, der über die Peakhöhe bedingt durch die Kohlenstoffbedampfung hinausgeht, sollten bspw. Carbonate oder Carbide vorliegen.

5.2 Untersuchungsschritte der Vorstudie

Nach der Aufbereitung wurden die Proben unter Normaldruck und Luftatmosphäre in der Thermowaage auf 1000 °C erhitzt (Heizrate 10 K/min) und nach einer Haltezeit wieder kontrolliert auf Raumtemperatur abgekühlt (Abkühlrate 10 K/min). Hierdurch sollte primär die für Sauerstoffträger geforderte Mindesttemperaturstabilität von 1000 °C für die Oxidation getestet werden. Darüber hinaus liefert die Untersuchung auch erste Ergebnisse, die Prozesse beim Einbringen der Sauerstoffträger in den Luft-/Oxidationsreaktor betreffend, da Entwässerung, Zersetzung und Umwandlung durch die TGA mittels Masseveränderung aufgeklärt werden. Die Kohlenstoff-/Wasser-Analytik könnte ebenso das erste Einbringen von Sauerstoffträgern in ein CLC-Kraftwerk bei 1000 °C simulieren.

Da von den Sauerstoffträgern eine Temperaturstabilität von mindestens 1000 °C gefordert wird, ist die TGA mit der Thermowaage unerlässlich. Dieser Untersuchungsschritt kann als erstes Aufheizen der Sauerstoffträger im Luft-/Oxidationsreaktor verstanden werden, mit dem Unterschied, dass dieser Vorgang im Kraftwerk deutlich schneller ablaufen und die Maximaltemperatur mit 900 °C, wie bei der Hauptstudie, um 100 °C tiefer liegen würde.

5.2.1 Thermogravimetrische Analyse (Aufheizversuche auf 1000 °C bei Luftatmosphäre)

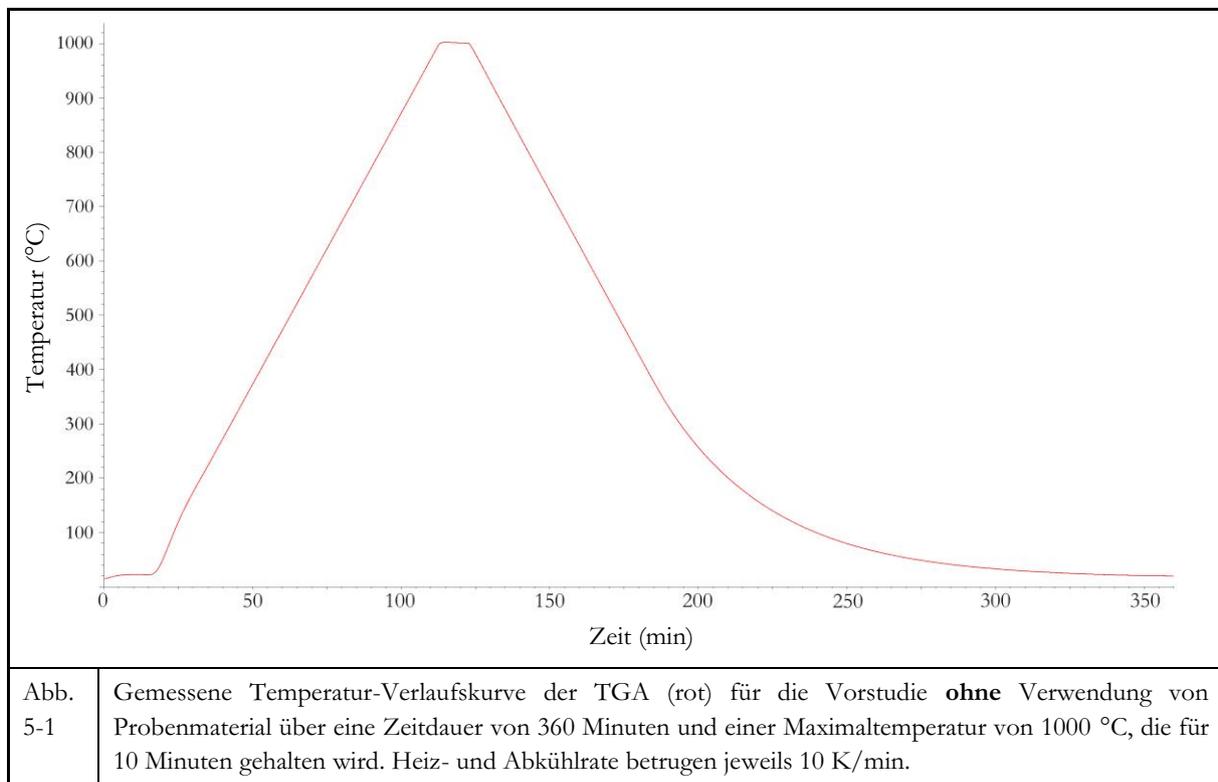


Abb. 5-1 Gemessene Temperatur-Verlaufskurve der TGA (rot) für die Vorstudie **ohne** Verwendung von Probenmaterial über eine Zeitdauer von 360 Minuten und einer Maximaltemperatur von 1000 °C, die für 10 Minuten gehalten wird. Heiz- und Abkühlrate betragen jeweils 10 K/min.

Für die TGA wurden ca. 100 mg Probe des Korngrößenbereichs 125-250 μm mit der Feinwaage (Ströhlein, ST 77 E) eingewogen und in den Probenlöffel aus SiO_2 -Glas gegeben, welcher als Verlängerung auf den Wägebalken der Thermowaage gesteckt wird (s. Kap. 4.7). Nach dem Aufschrauben des Schutzrohrs kann der Ofen über dieses geschoben werden. Mit Hilfe des Schwebekörperdurchflussmessers wurde mittels Präzisionsdruckregler und manueller Gasmischstation eine Druckluftmenge von 1 l/min eingestellt, welche die Thermowaage durchströmt. Zusätzlich wurde die Vakuum-Membranpumpe auf 1000 mbar eingestellt, um einen kontinuierlichen Durchfluss sicherzustellen. Über- oder Unterdruck können mit dem ölgefüllten Manometer festgestellt werden. Nach Inbetriebnahme des Thermowaagen-Verstärkers kann das Probengewicht mit der TGA-Software tariert werden. Der Kühlwasserhahn wird geöffnet und das Kühlwasser mit einem Aquamobil Labor-Strömungsmesser auf einen Durchflusswert von 0,5 l/min eingestellt. Nun kann die Frontklappe der Explosionsschutzbox geschlossen, gesichert und der Rohrventilator eingeschaltet werden, der die Luft zwischen Thermowaage und Explosionsschutzbox abzieht.

Mit der TGA-Software wird das Messprogramm gestartet. Die Probe wurde zuerst für 10 Minuten bis zum Erreichen einer Temperatur von 20 $^{\circ}\text{C}$ gehalten und im Anschluss mit einer Heizrate von 10 K/min auf 1000 $^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt. Ein unmittelbarer Beginn des Aufheizens ist nicht sinnvoll, da das Gegengewicht der Thermowaage einige Minuten zum Ausschwingen benötigt. Die Temperatur wurde dann für 10 Minuten gehalten. Hiernach wurde die Probe mit einer Heizrate von 10 K/min kontrolliert auf Raumtemperatur abgekühlt. Abb. 5-1 zeichnet den beschriebenen real gemessenen Temperaturverlauf nach. Die Trägheit des Ofens bedingt eine verzögerte Abkühlung, wodurch der Abkühlvorgang mehr Zeit in Anspruch nimmt als der Aufheizvorgang. Die Masseveränderung (Delta-m-Wert) lässt sich nach dem Abkühlen bei Minute 360 durch Ablesen direkt ermitteln. Sollte die Gewichtszunahme oder -abnahme einen Delta-m-Wert von ca. 12,5 mg überschreiten, muss die Probenmenge reduziert werden, da der maximale Messbereich verlassen wird. Eine Einwaage von 50 mg bietet sich für einen solchen Fall an. Eine Nullkorrektur mittels Korrekturkurve, die ohne Verwendung von Probenmaterial aufgenommen wird, entfernt gerätebedingte Messabweichungen aus den erhaltenen Thermogrammen. Da alle Messungen der Vorstudie bei einer definierten konstanten Druckluftmenge durchgeführt wurden, ist die Anwendung dieser Korrekturmethode möglich.

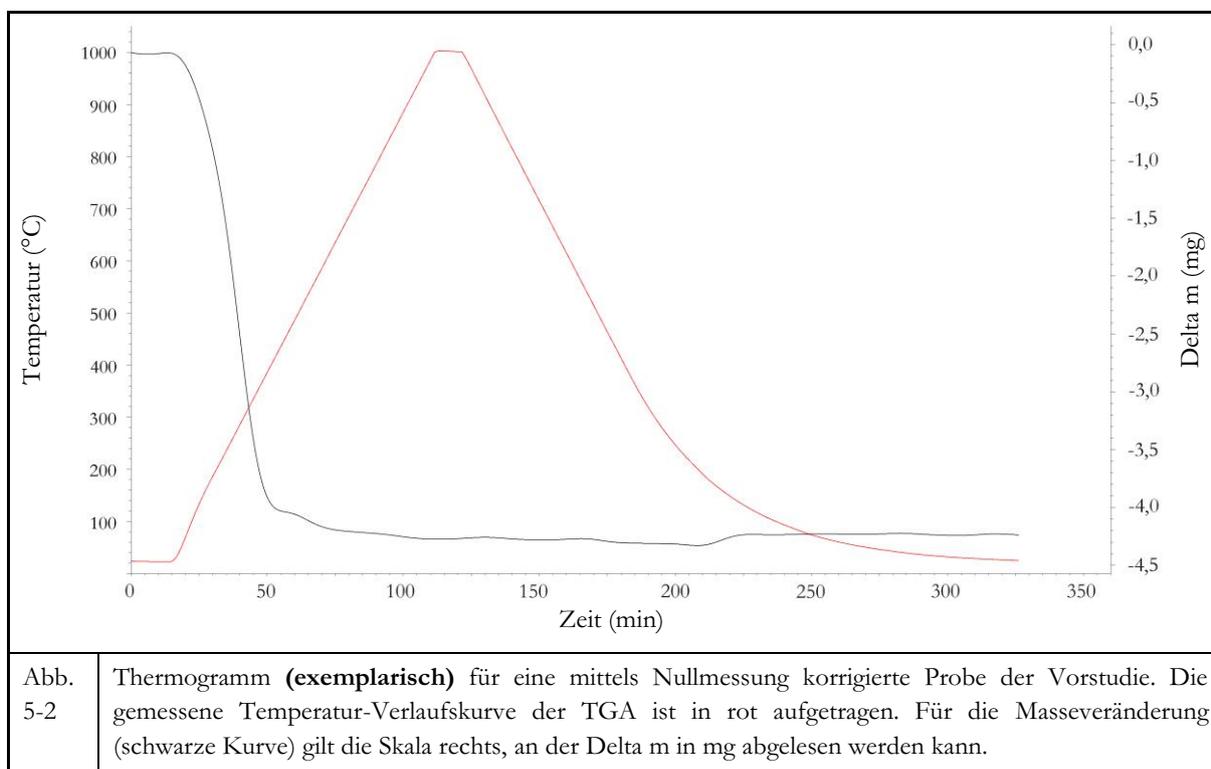
5.2.2 Einwaage der Probe mit der Feinwaage

Die Proben sollen nach der Untersuchung in der Thermowaage mit der Feinwaage erneut eingewogen werden. Dies dient der Beantwortung der Frage, ob sich das Gewicht ggü. der frischen

Probe verändert hat und der Kontrolle, ob die Ergebnisse von Fein- und Thermowaage übereinstimmen. Da die Thermowaage nur Gewichtsveränderungen aufnimmt, aber nicht das Gewicht der Gesamtprobe ermittelt, ist es wichtig, dass die Proben wieder auf die Starttemperatur abgekühlt werden, um korrekte Angaben hierzu machen zu können. Etwas Materialverlust ist möglich, da Probenmaterial im gläsernen Probenlöffel haften und daher nicht komplett aus diesem entfernt werden könnte. Auch eine Massezunahme durch Ausbrechen von Glaspartikeln aus der Probenaufnahme könnte die Messwerte verfälschen. Die in der beschriebenen Form behandelten Proben wurden in Mikroreaktionsgefäße gefüllt. Diese werden seitdem im evakuierten Exsikkator oder in vakuumierten Kunststoffbeuteln luft- und wasserdicht gelagert.

5.2.3 Auswertung der Thermogramme

Die Daten von Gewichtsveränderung (Δm) und Probentemperatur werden von einem Rechner in Echtzeit erfasst und können in Form eines Thermogramms zusammengefasst werden. Diese Thermogramme wurden mit der Software Linseis TA Version 2.0.2 (s. Kap. 4.7) zuerst erstellt und in einem weiteren Schritt mittels Nullmessung korrigiert. Nullmessungen, also Messungen ohne Probenmaterial, sollten in regelmäßigen Zeitabständen durchgeführt werden, um Veränderungen der Messdaten, die von der Gerätebauart deduziert sind, zu minimieren. Das Thermogramm in Abb. 5-2 zeigt einen derart korrigierten Verlauf der Gewichtsveränderung.



Die korrigierten Thermogramme wurden in einem weiteren Schritt für die Auswertung vorbereitet und dazu von ihrer grafischen Darstellung in Tabellendarstellung überführt. Die Tabellendarstellung soll in einem letzten Schritt den direkten Vergleich der Messungen einer Vielzahl von verschiedenen Proben miteinander ermöglichen.

Für die Überführung der Daten aus den Thermogrammen in die Tabellendarstellung wurden die Daten repräsentativer Messpunkte gemäß folgendem Schema abgelesen: vergangene Messzeit (min)/gemessene Temperatur an der Probe (°C)/Gewicht der Probe (g). Der erste Messpunkt, der erfasst werden soll, ist der Startpunkt bei t_0 , welcher bei 0 min (ca. 20 °C/ca. 0,00000 g) liegt. Der zweite Messpunkt ist bei t_1 , an dem die Aufheizung der Probe beginnt, nachdem der Hebelarm mit der sich im Probenlöffel befindlichen Probe für ca. 12 Minuten ausschlagen konnte. Die zwischen diesen Messpunkten auftretenden Gewichtsveränderungen wurden in Pfeilform angegeben: So stehen ↓ für starken Masseverlust ($\Delta m_{\text{neg}} > -0,00100$ g), √ für geringen Masseverlust (Δm_{neg} zwischen -0,00100 g und -0,00001 g), → für ein Gleichbleiben der Masse ($\Delta m = \pm 0,00001$ g), ↗ für eine geringe Massezunahme (Δm_{pos} zwischen 0,00001 g und 0,00100 g) und ↑ für eine starke Massezunahme ($\Delta m_{\text{pos}} > 0,00100$ g). Weiter wurden für jeden Punkt auf der Massenmesskurve, an dem sich deren Steigung signifikant ändert, dessen Daten gemäß obiger Beschreibung genommen und das Δm zum vorherigen Messpunkt ermittelt. Der letzte zu bestimmende Messpunkt ist der Endpunkt der Messung. Die Messung wird automatisch von der Thermowaagensteuerung nach 360 Minuten beendet. Diese kann auch vorzeitig manuell abgebrochen werden, wenn die Probe bereits früher auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wie in Abb. 5-2 dargestellt.

5.2.4 Mineralogische Untersuchungen

5.2.4.1 Untersuchung der erhitzten Proben mittels Röntgenpulverdiffraktometrie – Quantifizierung mit der RIR-Methode

Mit dieser Untersuchung soll der Unterschied zwischen den Mengen bestimmter Mineralphasen in der aufbereiteten Rohprobe und der erhitzten Probe festgestellt werden. Die in Kapitel 5.1.5.2 beschriebene RIR-Methode wurde dabei zur Quantifizierung verwendet. Aufgrund der geringen Probenmenge mussten die Proben über Nacht (ca. 12 Stunden) mit eingeschaltetem Probendreher mit 40 kV Röhrenspannung und 20 mA Röhrenstrom gemessen werden. Grund hierfür ist der hohe Untergrund bedingt durch die Röntgenfluoreszenz. Die Nachweisgrenzen verhalten sich wie in Kapitel 5.1.5.2 beschrieben.

5.2.4.2 Untersuchung der Dickschliffe mit dem Lichtmikroskop

Die Untersuchung der Dickschliffe mit dem Lichtmikroskop erfolgte, wie in Kapitel 5.1.5.6 beschrieben. Bei diesem Punkt kommt aber hinzu, dass nach Veränderungen im Korninneren und am Kornrand, wie bspw. Porenbildung oder Schalenbildung, ggü. der aufbereiteten Rohprobe gesucht wurde. Auch bei diesen Proben sollte versucht werden, dieselben Stellen in Licht- und Rasterelektronenmikroskop und mit dem EDS der Elektronenstrahlmikrosonde zu untersuchen.

5.2.4.3 Untersuchung der Dickschliffe mit dem Rasterelektronenmikroskop

Die Dickschliffpräparation für die erhitzten Proben entspricht der in Kapitel 5.1.5.3, die Bedampfung mit Kohlenstoff der in Kapitel 5.1.5.7 und die Untersuchung selbst der in Kapitel 5.1.5.7 beschriebenen. Allerdings wird hier mit rein bildgebenden Verfahren gearbeitet. Diese Verfahren erlauben bspw. die Beschreibung der Präparateoberfläche bei Streupräparaten, eine Korngrößenbestimmung und Schnitte durch Präparate durch die Dickschliffpräparation.

5.2.4.4 Untersuchung der Dickschliffe mit dem EDS-System der Elektronenstrahlmikrosonde

Analog dem in Kapitel 5.1.5.8 beschriebenen Vorgehen soll auch mit den Proben der Vorstudie verfahren werden, um die Materialveränderungen durch das Erhitzen auf 1000 °C nicht nur mit bildgebenden Verfahren zu belegen, sondern auch mittels EDS gemessenen Elementverteilungen an repräsentativen Messpunkten.

5.3 Untersuchungsschritte der Hauptstudie

Nach anschließender Charakterisierung der Produkte aus der TGA mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, Auflichtmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie und Elektronenstrahl-Mikrosondenanalytik (s. Kap. 5.1.5) sollte ein breites Spektrum besonders geeignet erscheinender Proben in der Hauptstudie bei bis zu 14,5 Red.-Ox.-Zyklen bei 900 °C in der Thermowaage untersucht werden. Die in dieser Hauptstudie stattfindende Reduktion der Sauerstoffträger erfolgte in einer Methanatmosphäre, die Oxidation in einer Luftatmosphäre. Die Produkte der Hauptstudie sollen mit denselben Methoden, die bei den Produkten der Vorstudie Anwendung fanden, charakterisiert werden (s. Kap. 5.3.5). Die Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Kap. 5.3.5.4) kam als weiteres Untersuchungsverfahren hinzu, da diese eine weitere Möglichkeit bietet, die Oberfläche von Proben zu charakterisieren.

In den in diesem Kapitel beschriebenen Versuchen sollten ausgewählte, als Sauerstoffträger geeignete Substanzen in der in Kapitel 4.7 beschriebenen Thermowaage auf ihre spätere Eignung im Kraftwerk bei einer CLC-Betriebstemperatur von 900 °C hin geprüft werden. Hierzu wurden fünf verschiedene Versuche angesetzt. Bei einem dieser Versuche fand eine reine Oxidation statt, bei zwei weiteren Versuchen wurden die Sauerstoffträger in einem letzten Schritt oxidiert. In zwei weiteren Versuchen wurde reduziert. Die Anzahl von Reduktion und Oxidation wurde dabei von einer reinen Aufheizung über eine Aufheizung mit anschließender Reduktion auf bis zu 15 Reduktionen im Wechsel mit insgesamt 14 Oxidationen gesteigert.

5.3.1 Thermogravimetrische Analyse – (900 °C unter Normaldruck und Luftatmosphäre im Wechsel mit Methan)

Bei diesem Versuch wird CLC nach dem schnellstmöglichen Erreichen der CLC-Betriebstemperatur von 900 °C in der Thermowaage simuliert. Die Aufheizphase sollte dabei nach einer Zeit von ca. 10 min abgeschlossen sein, ohne dass die Maximaltemperatur an der Probe die Betriebstemperatur nennenswert überschritt. Als Brenngas wurde CH₄ (p. a.) verwendet. Zu den versuchsvorbereitenden Maßnahmen, die in Kapitel 5.2 beschrieben sind, wurde zusätzlich der CH₄-Durchfluss auf 1 l/min und der N₂-Durchfluss auf 3,5 l/min eingestellt. Auch das N₂ entspricht der Reinheitsklasse p. a. Rechnerisch sind die CH₄- bzw. die Druckluftmengen in der Anlage ausreichend, damit Red.- bzw. Ox.-Reaktionen vollständig ablaufen können. Die Durchflussmenge des N₂ wird deutlich höher gewählt, um schnelle, sichere Wechsel von CH₄ zu Druckluft und andersherum zu gewährleisten und im Falle der ungewollten Vermischung von CH₄ und Druckluft die Anlage schnellstmöglich spülen zu können. Die Einstellung der Vakuumpumpe auf 1000 mbar soll eine

gleichmäßige Durchströmung der Thermowaage mit den applizieren Gase gewährleisten und ungewollte Druckanstiege verhindern.

<ol style="list-style-type: none"> 1. Druckluft: Kugelhahn an der Gasmischstation schließen 2. Vakuumpumpe: auf 1 mbar Sollvakuum einstellen 3. Vakuumpumpe: ca. 2 Minuten lang abpumpen 4. Stickstoff: Kugelhahn an der Gasmischstation öffnen 5. Vakuumpumpe: auf 1000 mbar Dauerbetrieb einstellen 6. Stickstoff: ca. 2 Minuten lang spülen 7. Stickstoff: Kugelhahn an der Gasmischstation schließen 8. Vakuumpumpe: auf 1 mbar Sollvakuum einstellen 9. Vakuumpumpe: ca. 1 Minute lang abpumpen 10. Brenngas: Kugelhahn an der Gasmischstation öffnen 11. Vakuumpumpe: auf 1000 mbar Dauerbetrieb einstellen 12. Brenngas: ca. 10 bis 15 lang Minuten applizieren 13. Brenngas: Kugelhahn an der Gasmischstation schließen 14. Vakuumpumpe: auf 1 mbar Sollvakuum einstellen 15. Vakuumpumpe: ca. 1 Minute lang abpumpen 16. Stickstoff: Kugelhahn an der Gasmischstation öffnen 17. Vakuumpumpe: auf 1000 mbar Dauerbetrieb einstellen 18. Stickstoff: ca. 2 Minuten lang spülen 19. Stickstoff: Kugelhahn an der Gasmischstation schließen 20. Vakuumpumpe: auf 1 mbar Sollvakuum einstellen 21. Vakuumpumpe: ca. 1 Minute lang abpumpen 22. Druckluft: Kugelhahn an der Gasmischstation öffnen 23. Vakuumpumpe: auf 1000 mbar Dauerbetrieb einstellen 24. Druckluft: ca. 5 bis 10 Minuten lang applizieren 25. Druckluft: Kugelhahn an der Gasmischstation schließen 26. Vakuumpumpe: auf 1 mbar Sollvakuum einstellen 27. Vakuumpumpe: ca. 2 Minuten abpumpen 28. Stickstoff: Kugelhahn an der Gasmischstation öffnen 29. Vakuumpumpe: auf 1000 mbar Dauerbetrieb einstellen 30. Stickstoff: ca. 2 Minuten lang spülen 31. Stickstoff: Kugelhahn an der Gasmischstation schließen 32. Vakuumpumpe: auf 1 mbar Sollvakuum einstellen 33. Vakuumpumpe: ca. 1 Minute lang abpumpen 	<p>Tab. 5-6</p> <p>Durchführung des 1. CLC-Red.-Ox.-Zyklus nach schnellem Erhitzen auf 900 °C unter Luftatmosphäre. In blau sind die Vorgänge im Luft-/Oxidationsreaktor dargestellt, in roter Schrift die im Brennstoff-/Reduktionsreaktor und in grüner Schrift der Transport von dem einen in den anderen Reaktor unter klarer Trennung von Brenngas und Druckluft. Fett dargestellt sind die für CLC erforderlichen Zeitdauern.</p>
---	---

Tab. 5-6 nennt die Vorgänge, die bei der Aufheizung (ca. 10 min) und einer möglichen Oxidation (ca. 10 min) der Probe durchgeführt wurden. Der folgende Zyklus würde mit folgendem Punkt beginnen: „10. Brenngas: Kugelhahn an der Gasmischstation öffnen“. Ein abgeschlossener Red.-Ox.-Zyklus umfasst immer eine Reduktion und eine Oxidation 0,5 Red.-Ox.-Zyklen bezeichnet immer eine Reduktion ohne anschließende Oxidation Ein Red.-Ox.-Zyklus umfasste die Punkte 10. bis 33., eine Oxidation mit anschließender Reduktion die Punkte 22. bis 9.

Tab. 5-7 gibt die Versuche wieder, die jeder Sauerstoffträger durchlaufen muss; die Ausnahme bildet Versuch 1, der die Aufheizphase abbildet und als Vergleich mit der Vorstudie dient. Versuch 1 sollte nur bei ausgewählten Proben durchgeführt werden. Bei diesem Aufheizversuch wird die Probe durchgehend oxidiert. Die Zyklenzahl wird somit von 0,0 Red.-Ox.-Zyklen (Versuch 1), über 0,5 Red.-Ox.-Zyklen (Versuch 2), einer Reduktion, ohne anschließende Oxidation, auf bis zu 14,5 Red.-Ox.-Zyklen (Versuch 5), ebenso ohne anschließende Oxidation, ge-

tion, auf bis zu 14,5 Red.-Ox.-Zyklen (Versuch 5), ebenso ohne anschließende Oxidation, ge-

steigert. 1,0 (Versuch 3) und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen (Versuch 4) jeweils mit einer Oxidation als letztem CLC-Schritt komplettieren den Untersuchungsschritt. Die Aufheizphase unter Luftatmosphäre wird nicht als Oxidationsschritt, sondern als separater Schritt gewertet.

<p>Versuch 1: 0,0 Red.-Ox.-Zyklen (Aufheizversuch): schnelles Aufheizen auf 900 °C unter Luftatmosphäre → Schritte 22. bis 24. (reine Oxidation) → schnelles Abkühlen unter Druckluft</p> <p>Versuch 2: 0,5 Red.-Ox.-Zyklen: schnelles Aufheizen auf 900 °C unter Luftatmosphäre → Schritte 1. bis 17. (letzter Schritt ist eine Reduktion) → schnelles Abkühlen unter N₂-Atmosphäre</p> <p>Versuch 3: 1,0 Red.-Ox.-Zyklen: schnelles Aufheizen auf 900 °C unter Luftatmosphäre → Schritte 1. bis 24. (letzter Schritt ist eine Oxidation) → schnelles Abkühlen unter Druckluft</p> <p>Versuch 4: 5,0 Red.-Ox.-Zyklen: schnelles Aufheizen auf 900 °C unter Luftatmosphäre → Schritte 1. bis 33. → 3 Wiederholungen der Schritte 10. bis 33. → Schritte 10. bis 24. (letzter Schritt ist eine Oxidation) → schnelles Abkühlen unter Druckluft</p> <p>Versuch 5: 14,5 Red.-Ox.-Zyklen: schnelles Aufheizen auf 900 °C unter Luftatmosphäre → Schritte 1. bis 33. → 13 Wiederholungen der Schritte 10. bis 33. → Schritte 10. bis 17. (letzter Schritt ist eine Reduktion) → schnelles Abkühlen unter N₂-Atmosphäre</p>	<p>Soll eine Messung beendet werden, wird zuerst die Ofenheizung über die Software abgeschaltet, die Explosionsschutzbox geöffnet, der Ofen vom Schutzrohr ganz heruntergeschoben und das Schutzrohr mit der sich im Probenlöffel befindlichen Probe mittels Kaltluft aus einem Haartrockner mit Kaltluftstufe schnell auf Raumtemperatur abgekühlt, um den Zustand der Probe bei 900 °C zu konservieren und eine schnelle Entnahme aus dem Kraftwerk zu simulieren. Die Wahl der Gasatmosphäre beim schnellen Abkühlen ist dabei abhängig von der verwendeten Gasatmosphäre beim letzten Red.-Ox.-Zyklus. Ende der letzte Zyklus mit einer Oxidation, müssen die Schritte 28. bis 33. nicht durchgeführt werden, da</p>
<p>Tab. 5-7</p>	<p>Übersicht über die fünf Versuche (1 bis 5), welche die Sauerstoffträger unter Simulation von CLC-Reaktorbedingungen bei 900 °C in der TGA durchlaufen sollen. Versuch 1 zeigt 0,0 Red.-Ox.-Zyklen, Versuch 2 zeigt 0,5 Red.-Ox.-Zyklen, Versuch 3 1,0 Red.-Ox.-Zyklen, Versuch 4 5,0 Red.-Ox.-Zyklen und Versuch 5 14,5 Red.-Ox.-Zyklen.</p>

die Oxidation der Probe nach dem Durchlaufen einer Oxidation weitestgehend abgeschlossen sein und die Luftatmosphäre diese nicht weiter verändern sollte. Bei einer Reduktion mit Brenngas als Endpunkt eines Red.-Ox.-Zyklus müssen die Schritte 16. und 17. – unter Beibehaltung der N₂-Atmosphäre bis zum Erreichen der Raumtemperatur – durchgeführt werden. Hierdurch soll eine mögliche Oxidation mit Luftsauerstoff und eine Fortsetzung des Ablaufens der Reaktion mit CH₄ verhindert werden.

Beim Abkühlen unter N₂-Atmosphäre muss nach dem Erreichen der Raumtemperatur von N₂ auf Druckluft umgestellt werden, um einen Vergleichswert des Probengewichts zu erhalten, da die Probe unter Luftatmosphäre in die Thermowaage eingebracht wurde.

Eine Nullkorrektur mittels Korrekturkurve ist bei der Hauptstudie nicht möglich, da die Durchflussmengen der verwendeten drei Gase, bzw. Gasgemische, zwar konstant eingestellt wurden, jedoch nicht genau identisch waren. Damit wurde folglich im Laufe der Messung mit jedem Gaswechsel ein unterschiedlicher Druck auf die Probenaufnahme ausgeübt, der sich auf die Messwerte auswirkt. Auch das Herunterschieben des Ofens beim schnellen Abkühlen und das Abpumpen mittels Vakuumpumpe haben Auswirkungen auf die Messwerte und sind über eine Nullkorrektur nicht genau zu erfassen.

Folgende Fragen sollten geklärt werden:

- Findet eine Aktivierung der Probe statt?
- Wie stark verändert sich die Gewichtsabnahme, bzw. -zunahme, bei Reduktion und Oxidation der Probe mit zunehmender Zahl der Red.-Ox.-Zyklen?
- Verkürzt oder verlängert sich die Zeit mit zunehmender Zahl der Red.-Ox.-Zyklen, bis die Probe bei einem Reduktions-, bzw. Oxidationsschritt reduziert bzw. oxidiert ist?
- Wie stark lässt sich die Probe in den vorgegebenen Zeitintervallen jeweils reduzieren (ca. 10 bis max. 15 Minuten), bzw. oxidieren (ca. 5 bis max. 10 Minuten)?
- Wird dabei der jeweilige theoretische Endzustand der Reduktion (Fe als Produkt bei bspw. reinem Hämatit als Edukt) bzw. Oxidation (Hämatit als Produkt bei bspw. reinem Eisen als Edukt) erreicht?

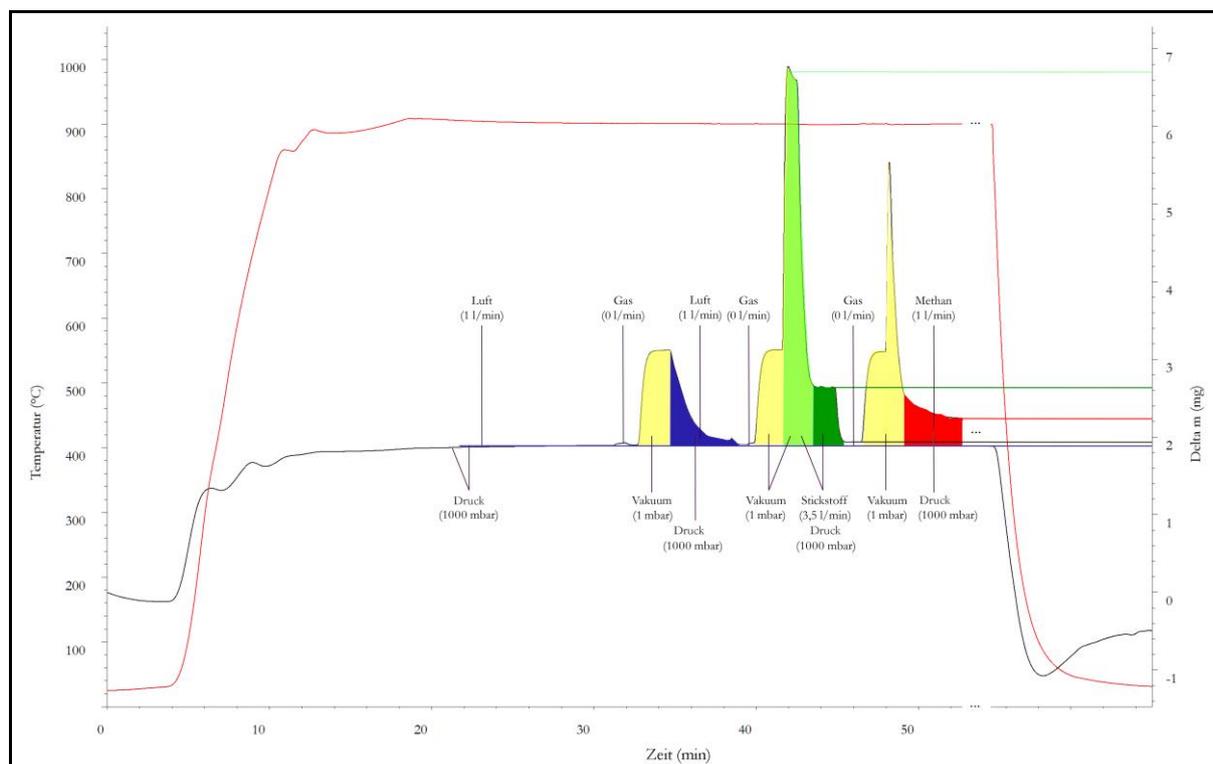
5.3.2 Schnelles Abkühlen der Probe

Durch Abschalten der Ofenheizung und Entfernen des Ofens von der Probe soll die Probe innerhalb weniger Minuten abgekühlt werden. Ein Gebläse mit Kaltluftstufe hilft zusätzlich dabei. Es sollte die Frage beantwortet werden, ob das Material beim schnellen Abkühlen weiterreagiert.

5.3.3 Einwaage der Probe mit der Feinwaage

Die Einwaage der Probe mit der Feinwaage erfolgte, wie in Kapitel 5.2 beschrieben. Dies diente der Beantwortung der Frage, inwiefern sich das Gewicht ggü. der frischen Probe verändert hat und zur Kontrolle, ob die Ergebnisse von Fein- und Thermowaage übereinstimmen. Die in der beschriebenen Form behandelten Proben wurden, wie in Kapitel 5.2.2 beschrieben, gelagert.

5.3.4 Auswertung der Thermogramme



Legende:

Atmosphäre in der TGA: Luft (1 l/min) + Vakuumpumpe (1000 mbar) = —, Stickstoff (3,5 l/min) + Vakuumpumpe (1000 mbar) = —, Methan (1 l/min) + Vakuumpumpe (1000 mbar) = —, Vakuumpumpe (1 mbar) = —, Stickstoff (3,5 l/min) + Vakuumpumpe (1 mbar) = —

Abb. 5-3 Thermogramm einer Referenzmessung für die Hauptstudie **ohne** Verwendung von Probenmaterial bei einer Maximaltemperatur von 900 °C zur Ermittlung der Beeinflussung der Messwerte abhängig von der Gaszuführung und der Aktivität der Vakuumpumpe. Die gemessene Temperatur-Verlaufskurve der TGA ist in rot aufgetragen. Für die Masseveränderung (schwarze Kurve) gilt die Skala rechts, an der Delta m in mg abgelesen werden kann. Die gefüllten Flächen unter der schwarzen Kurve beschreiben die zugeführten Gase, bzw. den an der Vakuumpumpe eingestellten Druck. Die Aufheiz- und Haltephase bis zum Einstellen der Vakuumpumpe auf 1 mbar und die Abkühlphase erfolgten mit laufender Vakuumpumpe bei 1000 mbar (eigene Darstellung).

Das zur Erfassung verwendete Verfahren zur Umwandlung der grafischen Darstellung eines Thermogramms in Tabellendarstellung entspricht für Proben, die 0,0 (Aufheizversuch mit reiner Oxidation), 0,5 (finaler Red.-Ox.-Zyklus endete mit Reduktion) und 1,0 (finaler Red.-Ox.-Zyklus endete mit Oxidation) Red.-Ox.-Zyklen erfahren haben, dem in Kapitel 5.2.3 beschriebenen. Die Daten wurden jedoch aus nicht korrigierten Thermogrammen entnommen, da es nicht möglich war, Wechsel der Atmosphäre in der TGA sekundengenau manuell nachzufahren und daraus korrekte Nullmessungen zu erhalten. Es kommt hinzu, dass eine Korrektur auch nicht erforderlich ist, da die Versuche der Hauptstudie alle bei einer Temperatur von 900 °C durchgeführt wurden. Daher wurde ein zusätzlicher Messpunkt beim erstmaligen Erreichen dieser Temperatur eingeführt.

Die Beeinflussung der Messwerte in Abhängigkeit von der Gaszuführung und der Aktivität der Vakuumpumpe sind hingegen zu beachten (s. Abb. 5-3).

Bei den Proben, die 5,0 (finaler Red.-Ox.-Zyklus endete mit Oxidation) Red.-Ox.-Zyklen in der TGA überdauern sollten, wurden zusätzlich zur Pfeildarstellung die exakten Werte der Gewichtsveränderung (Δm) zwischen zwei Messpunkten ermittelt. Es sollen jedoch nur noch die Messpunkte zu Beginn und Ende einer Oxidation bzw. Reduktion genommen werden. Auch die Wechsel der Gasatmosphäre in der Thermowaage mittels Abpumpen und anschließendem Fluten mit Stickstoff sollten weiterhin erfasst werden, jedoch nur in verkürzter Schreibweise.

Die Darstellung für Proben, die sich 14,5 (finaler Red.-Ox.-Zyklus endete mit Reduktion) Red.-Ox.-Zyklen in der TGA befanden, soll mit einer Änderung der zuvor beschriebenen entsprechen: Die genauen Daten der Gewichtsveränderungen von Δm_{10} bis Δm_{54} soll nicht in der Tabellendarstellung erfasst werden. Allein die Aufheizphase, die ersten zwei, die letzten 1,5 Red.-Ox.-Zyklen und die Abkühlphase liegen im Zentrum des Interesses, da im vorigen Versuch bereits für jede Probe 5,0 Red.-Ox.-Zyklen erfasst wurden und eine mögliche Veränderung der Sauerstofftransportkapazität im Laufe der Messung damit aufgeklärt werden kann.

5.3.5 Mineralogische Untersuchung

5.3.5.1 Röntgenpulverdiffraktometrische Analyse der Proben – Quantifizierung der Mineralphasengehalte

Die Präparation der Proben für die XRD und die Quantifizierung der Mineralphasengehalte nach der RIR-Methode erfolgte, wie in Kapitel 5.1.5.2 beschrieben. Die Nachweisgrenzen verhalten sich analog Kapitel 5.1.5.2.

5.3.5.2 Untersuchung von Streupräparaten mit dem Rasterelektronenmikroskop

Die Präparation von Streupräparaten und deren Untersuchung mit dem REM erfolgte, wie in Kapitel 5.1.5.3 beschrieben. Auch hier ging es wie in Kapitel 5.3.5.6 besonders um das Auffinden von Veränderungen der Körner, aber nur an der Kornoberfläche.

5.3.5.3 Präparation von Streupräparaten für die Mikro-Raman-Spektroskopie

Proben, die mit dem Ramanmikroskop untersucht werden, benötigen weder eine plane Oberfläche, noch eine Bedampfung mit Kohlenstoff oder eine Besputterung mit Gold. Als Träger für die Streupräparate eignen sich, wie auch für die Rasterelektronenmikroskopie, auf Objektträger aus Glas

aufgeklebte doppelklebende Kohlenstoffplättchen. Damit die Proben haften, müssen sie leicht an das Kohlenstoffplättchen angedrückt werden.

5.3.5.4 Untersuchung der Streupräparate mit dem Ramanmikroskop

Die Untersuchung der Streupräparate mit dem Ramanmikroskop erfolgte durch die Bestrahlung ausgewählter Punkte auf der Probenoberfläche mit einem Laserstrahl, mit dem Ziel der Erzeugung von Ramanstreuung. Auch hier geht es wie in Kapitel 5.3.5.2 um die Beschreibung der Kornoberfläche, aber auch chemischer Sicht. Diese äußerste Schicht steht im Reaktor in Kontakt mit der Luft oder dem Brenngas. Mit der Mikro-Raman-Spektroskopie lässt sich die Mineralart dieser äußersten Schicht der Sauerstoffträger ermitteln.

5.3.5.5 Untersuchung der Dickschliffe mit dem Lichtmikroskop

Die Untersuchung der Dickschliffe mit dem Lichtmikroskop erfolgte, wie in Kapitel 5.1.5.6 beschrieben. Bei diesem Punkt kommt analog der Fragestellung der Vorstudie hinzu, dass nach Veränderungen im Korninneren und am Kornrand, wie bspw. Porenbildung oder Schalenbildung, ggü. der aufbereiteten Rohprobe gesucht wurde. Auch bei diesen Proben sollte versucht werden, dieselben Stellen in Licht- und Rasterelektronenmikroskop und mit dem EDS der Elektronenstrahlmikrosonde zu untersuchen.

5.3.5.6 Untersuchung der Dickschliffe mit dem Rasterelektronenmikroskop

Die Präparation von Dickschliffen erfolgte, wie in Kapitel 5.1.5.3 beschrieben, die weitere Untersuchung mit dem REM erfolgte, wie in Kapitel 5.1.5.7 beschrieben. Hier ging es besonders um das Auffinden von Veränderungen im Korninneren und am Kornrand, auch ggü. der aufbereiteten Rohprobe, und der Beschreibung von Veränderungen der Porosität, dem Auftreten von Rissen oder bspw. von Schalenbau oder der Ansammlung von chemischen Elementen in bestimmten Regionen der Proben.

5.3.5.7 Untersuchung der Dickschliffe mit dem WDS- und dem EDS-System der Elektronenstrahlmikrosonde

Für die Untersuchung der quantitativen Elementverteilung an einem Punkt wurden das WDS und das EDS der EMS verwendet. Mit WDS kann die Elementkonzentration zwar genauer als mit dem EDS von REM oder EMS bestimmt werden, hingegen sind EDS-Messungen weniger zeitaufwändig und decken einen weitaus größeren Bereich an simultan messbaren Elementen ab (s. Kap. 4.4

und 4.5). Besonders für die Erstellung von Elementverteilungskarten sollte das WDS-System genutzt werden. Daher sollten Elementverteilungskarten mit WDS und Punktmessungen mit EDS durchgeführt werden. Auch bei diesen Proben soll versucht werden, die gleichen Stellen mit REM und EMS, bzw. EDS, zu untersuchen.

Spektrometer Nr.	K	Ti	Mn	Fe	Ca	Ti	Cr	Al	Mg	Si
1	PET	PET	PET							
2				LLIF						
3					LPET	LPET	LPET			
4								TAP	TAP	
5									TAP	TAP

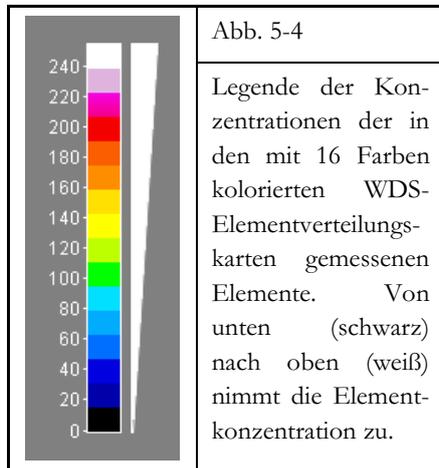
Tab. 5-8 Mögliche Spektrometerbelegungen für die Elementverteilungskarten mit WDS. Spalte 1 zeigt die zur Verfügung stehenden Spektrometer 1 bis 5. In den Spalten 2 bis 11 stehen zuoberst die nachweisbaren Elemente und darunter die gewählten Analysatorkristalle.

Die Präparation von Dickschliffen ist in Kapitel 5.1.5.3 beschrieben. Die Dickschliffe müssen für Untersuchungen in der EMS zusätzlich mit der in Kapitel 5.1.5.7 beschriebenen Methode behandelt werden, wobei für EMS-Untersuchungen Proben immer mit Kohlenstoff bedampft und nicht mit Gold besputtert werden. Die Untersuchung von Streupräparaten ist wegen der geforderten ebenen Probenoberfläche für WDS nicht möglich.

Für Elementverteilungskarten mit WDS wurde eine Beschleunigungsspannung von 15 kV und eine Strahlstromstärke von 15 nA gewählt. Bei Punktmessungen mit EDS betrug die Strahlstromstärke hingegen 10 nA. Die Einstellung der Spektrometer für WDS erfolgt für die ausgewählten Elemente und Analysatorkristalle auf dem Standard Andradit ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$), gemäß der Spektrometerbelegung in Tab. 5-8. Diese zeigt die Verteilung von zehn ausgewählten Elementen auf die fünf Spektrometer der EMS. Die Analysatorkristalle PET und LPET werden mit Ca, LLIF mit Eisen und TAP mit Silicium verifiziert. Für die Messung von Elementverteilungskarten waren zahlreiche Kombinationen der in Tab. 5-8 genannten Spektrometerbelegungen möglich, da nur die fünf am häufigsten in einer Probe enthaltenen Elemente in einem Durchgang gemessen werden sollten (vgl. Tab. 0-24). Ein Wechsel der Analysatorkristalle konnte bei diesem Vorgehen umgangen werden.

Die errechneten Mittelwerte der Punktmessungen wurden auch hier in Tabellen, getrennt nach Datensätzen, mit gemessenen und von der Software errechneten O_2 -Gehalten, angegeben, wie in Kapitel 5.1.5.8 beschrieben. Zusätzlich wurden die EDS-Spektren grafisch erfasst, was die Identifikation ggü. der Bedampfung erhöhten C-Gehalten ermöglichte. Elementverteilungskarten mit WDS wurden für jedes gemessene Element einzeln erzeugt. Je heller ein Bereich in einer Element-

verteilungskarte, desto höher ist die Konzentration des gemessenen Elements an dieser Stelle. Elementverteilungskarten lassen sich mit der Bildbearbeitungssoftware ImageJ in der Version 1.50i (vgl. Rasband 2015) überlagern, um weitergehende Informationen zu Mineralzusammensetzungen zu erhalten und grafisch sichtbar zu machen.



In einem ersten Schritt werden hierzu die Bilder vom Schwarz-Weiß- in den 16-Farben-Modus umgewandelt. Die unterschiedlichen Konzentrationen eines Elements werden durch Farbsignaturen dargestellt (s. Abb. 5-4). So steigt die Konzentration von schwarz über blau, grün, gelb, rot, violett bis weiß als Maximum an. In einem weiteren Schritt werden die erzeugten Bilder mit der Operation „Difference“ überlagert. Das hierdurch erzeugte Bild (Bild neu) ist der Betrag der Differenz von erstem Bild (Elementverteilungskarte 1) und

zweitem Bild (Elementverteilungskarte 2): $\text{Bild neu} = |\text{Elementverteilungskarte 1} - \text{Elementverteilungskarte 2}|$.

Sind die gemessenen Intensitäten gering, kann der 16-Farben-Modus nicht angewandt werden. In diesem Fall bietet sich ein Kolorieren der einzelnen Elementverteilungskarten in aussagekräftigen Farben, wie bspw. Cyan oder Magenta, unter Erhaltung der Helligkeitswerte, und der Anwendung der Operation „Add“ an. Das hierdurch erzeugte Bild (Bild neu) ist die Addition von erstem (Elementverteilungskarte 1) und zweitem Bild (Elementverteilungskarte 2): $\text{Bild neu} = \text{Elementverteilungskarte 1} + \text{Elementverteilungskarte 2}$. Ein hoher Helligkeitswert einer Farbe zeigt dabei eine hohe Elementkonzentration an.

5.4 Untersuchungsschritte der Vergleichsstudie unter Kraftwerksbedingungen

Eine besonders geeignete Probe sollte in der Testanlage des IFK CLC-Kraftwerksbedingungen zum Zweck einer Vergleichsstudie ausgesetzt werden. Diese sollte ebenfalls mit den genannten mineralogischen Methoden charakterisiert werden, um die Vergleichbarkeit zwischen TGA- und den Realbedingungen im Kraftwerk zu überprüfen.

In Kapitel 4.9 wird das Versuchskraftwerk des IFK beschrieben, sein Prozessschema in Abb. 4-11 dargestellt. Die Sauerstoffträger wurden in den Luft-/Oxidationsreaktor eingebracht, durch das Einblasen von Luft fluidisiert und eine zirkulierende Wirbelschicht erzeugt. Hiernach wurden die Sauerstoffträger nach dem Passieren des 1. Zyklons (4) und dem oberen Gasverschluss (3) entweder über den unteren Gasverschluss (2) zurück in den Luft-/Oxidationsreaktor oder in den Brennstoff-/Reduktionsreaktor transportiert. Im Brennstoff-/Reduktionsreaktor wurde Wasserdampf zusammen mit den Vergasungsprodukten der in Kapitel 4.9 beschriebenen Steinkohle eingeblasen und die Sauerstoffträger in einer stationären Wirbelschicht fluidisiert. Nach dem Verlassen des Brennstoff-/Reduktionsreaktors mussten die Sauerstoffträger den mittleren Gasverschluss (14) passieren und erreichten erneut den Luft-/Oxidationsreaktor. Eine exakte Erfassung der Anzahl der durchlaufenen Red.-Ox.-Zyklen einzelner Partikel konnte nicht erfolgen. Diese wurde rein rechnerisch anhand der gemessenen Massenströme und der Aufenthaltsdauer der Sauerstoffträger in der Anlage ermittelt. Dies bedeutete aber auch, dass sich eine Sauerstoffträgerprobe immer aus einer Vielzahl von Partikeln zusammensetzt, die unterschiedlich viele Red.-Ox.-Zyklen durchlaufen haben.

Eine Probennahme konnte nicht während des laufenden Betriebs, wohl aber noch in aufgeheiztem Zustand der Anlage erfolgen. Proben wurden auf Seiten des Brennstoff-/Reduktionsreaktors und des Luft-/Oxidationsreaktor genommen. Nach dem Erkalten (ca. 10 Minuten) in Rollrand-schnappdeckelgläsern mussten diese umgehend verschlossen und im evakuierten Exsikkator oder Kunststoffbeutel luftdicht gelagert werden.

Die Charakterisierung der Proben der Vergleichsstudie wurde, wie in Kapitel 5.3.5 beschrieben, durchgeführt. Abweichend hierzu wurden die Proben aus der Testanlage und die verwendete Kohle mittels Kohlenstoff-/Wasser-Analytik analog Kapitel 5.1.5.1 untersucht. Auf die Anwendung der Mikro-Raman-Spektroskopie wurde hingegen verzichtet.

6 Chemische Zusammensetzung, Mineralgehalt und Klassierung des Untersuchungsmaterials

Den Kern dieses Kapitels bildet die Auswahl geeigneten Untersuchungsmaterials für den CLC-Prozess und dessen mineralogische Charakterisierung von der unaufbereiteten bis hin zur aufbereiteten Rohprobe. Die Proben sollen nach ihrer Beschaffung (s. Kap. 6.1) zuerst makroskopisch beschrieben (s. Kap. 6.3), mittels RFA, falls nicht möglich mittels WDS-Punktmessungen in der EMS (s. Kap. 6.4) und Kohlenstoff-/Wasser-Analytik (s. Kap. 6.6) auf ihre Elementzusammensetzung hin untersucht und den mit der RIR-Methode errechneten quantifizierten Mineralgehalten aus den Daten der Röntgenpulverdiffraktometrie klassifiziert und klassiert werden (s. Kap. 6.7). Auflichtmikroskopie am Dickschliff und Rasterelektronenmikroskopie zusätzlich zum Dickschliff auch am Streupräparat sollen mit EDS-Punktmessungen am Dickschliff (s. Kap. 6.9) zusammen ein möglichst detailliertes Gesamtbild der aufbereiteten Rohproben vor Einbringung in die TGA, bzw. das Kraftwerk, liefern, das in Kapitel 6.10 diskutiert wird. Die Erkenntnisse aus diesem Kapitel sollen somit den Grundstein für das Verständnis der im CLC-Prozess ablaufenden Veränderungen an den Sauerstoffträgern durch eine umfassende Bestandsaufnahme legen.

6.1 Herkunft des Probenmaterials

Auf Anfragen nach für Sauerstoffträger geeignetem Material für CLC, konnten über folgende Hochschulen, Institute, Hüttenwerke, Erz- und Metallproduzenten ca. 50 verschiedene Proben beschafft werden: Lehr- und Forschungsgebiet Aufbereitung mineralischer Rohstoffe der RWTH Aachen (AMR), Aachen; Barbara Erzbergbau GmbH (BEB), Porta Westfalica; AG der Dillinger Hüttenwerke (DH), Dillingen an der Saar; Elkem AS (Elkem), Oslo, Norwegen; Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik der Universität Stuttgart (IFK), Stuttgart; Kärntner Montanindustrie GmbH (KMI), Wolfsberg, Österreich; Metalltechnik Schmidt GmbH & Co. KG (MTS), Filderstadt; mineralogische Sammlung der Ruhr-Universität Bochum (RUB), Bochum; Studiengesellschaft für Eisenerzaufbereitung GmbH & Co. KG (SGA), Liebenburg; ThyssenKrupp Steel Europe AG (TK), Duisburg.

Weitere Proben stammen aus der mineralogischen Sammlung des Instituts für Mineralogie und Kristallchemie der Universität Stuttgart (IMI). Zudem konnten auf einer Exkursion in den östlichen Teil des Bushveld-Komplexes (RSA), Republik Südafrika, mehrere Proben selbst genommen werden.

Bei den beschafften Proben handelt es sich um verschiedene Magnetit-, Hämatit-, Bändereisen-, oolithische Eisen-, Skarn-, Ilmenit-, Hartmangan-, Chrom- und Nickelerze. Es kommen eisen-schüssiger Korallenoolith, roter und schwarzer Glaskopf und MIOX (Handelsname eines Häma-tits) hinzu. Eisenerz-Pellets (TK), Thomas-Roheisen-Granulat (IMI), Ferrosad F70 (MTS) und die Manganprodukte Colormax EF, P und S (Elkem) sind im Gegensatz zu den vorhergenannten Sub-stanzen nicht direkten natürlichen Ursprungs, sondern Mischungen, Schmelzprodukte, Sprühgra-nulate o. ä.

6.2 Vorläufige Materialauswahl

Aufgrund der in Tab. 1-1 formulierten Anforderungen an Sauerstoffträger musste bereits in einer ersten Betrachtung der teilweise den Proben beigelegten Materialbeschreibungen der Lieferanten von vielen gelieferten Substanzen Abstand genommen werden. Sowohl der geforderte natürliche Ursprung (1), als auch die Umweltneutralität (2), war vielfach nicht gegeben.

Einige dieser Substanzen, wie Eisenerz-Pellets (TK), Thomas-Roheisen-Granulat (IMI), Ferrosad F70 (MTS) oder die Manganprodukte Colormax EF, P und S (Elkem) mögen gleichwohl aufgrund eines hohen Fe- bzw. Mn-Gehalts als Sauerstoffträger geeignet sein, passen aber nicht zum Anforderungsprofil dieser Arbeit, da sie das Kriterium des natürlichen Ursprungs nicht erfüllen oder wie sämtliche Chrom- und Nickelerze und die genannten Manganprodukte ebenso ausscheiden, da sie das Kriterium der Umweltneutralität nicht erfüllen.

Tab. 6-1 enthält das gesamte zur Verfügung stehende Probenmaterial nach dem Aussortieren der im vorigen Abschnitt genannten Substanzen und damit das Ergebnis dieser ersten Materialauswahl. Die Benennung des Probenmaterials erfolgte erst nach der vollständigen Auswertung der Untersuchungen in diesem Kapitel, da die Lieferantenangaben teilweise stark vom tatsächlich gelieferten Material abwichen. Die Spalten vier und fünf gehen auf das geforderte Kriterium der hohen Verfügbarkeit (8) aus Tab. 1-1 ein. Obwohl in einigen Fällen das jeweilige Material derzeit nicht gefördert wird oder der Stand der Förderung unbekannt ist, kann in keinem Fall davor ausgegangen werden, dass die Lagerstätte ausgebeutet ist; damit steht das jeweilige Material zur Verfügung und Kriterium 8 ist erfüllt.

Nach der ersten Materialauswahl standen insgesamt 27 Eisenerze für weitere Untersuchungen bereit.

Probenmaterial	Bezugsquelle	Fundort	Erzförderung aktiv	Lagerstätte ausgebaut
Hämatit, n. n. s. (AMR)	Lehr- und Forschungsgebiet Aufbereitung	n. n. s.	unbekannt	unbekannt
Oolithisches Eisenerz, n. n. s. (AMR)	mineralischer Rohstoffe der RWTH Aachen (AMR)	n. n. s.	unbekannt	unbekannt
Eisenschüssiger Korallenoolith, Wohlverwahrt-Nammen (BEB)	Barbara Erzbergbau GmbH (BEB)	Grube Wohlverwahrt-Nammen, Porta Westfalica-Nammen, NRW, Deutschland	ja	nein
Magnetit, Afrika (DH)		Afrika	unbekannt, aber sehr wahrsch.	unbekannt, aber unwahrsch.
Hämatit, Norwegen (DH)		Norwegen	unbekannt, aber sehr wahrsch.	unbekannt, aber unwahrsch.
Hämatit, Carajás (DH)	AG der Dillinger Hüttenwerke (DH)	Mine Carajás, Carajás, Prov. Pará, Brasilien	ja	nein
Hämatit, Minas Gerais (DH)		Prov. Minas Gerais, Süd-Brasilien	unbekannt, aber sehr wahrsch.	unbekannt, aber unwahrsch.
Ilmenit, n. n. s. (IFK)	Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik der Universität Stuttgart (IFK)	n. n. s.	unbekannt, aber sehr wahrsch.	unbekannt, aber unwahrsch.
Ilmenit, Capel (IFK)		Mine bei Capel, Australien	unbekannt, aber sehr wahrsch.	nein
Magnetit, Magnet Cove (IM)		Mine Magnet Cove, Prov. Onachita, Arkansas, USA	ja	nein
Skarn, Norwegen (IM)	Mineralogische Sammlung des	Norwegen	unbekannt	unbekannt, aber unwahrsch.
Roter Glaskopf, Toulkine (IM)	Institut für Mineralogie und Kristallchemie der Universität Stuttgart (IM)	Aufschl. bei Toulkine, Reg. Marrakesch-Safi, Marokko	unbekannt	unbekannt, aber unwahrsch.
Oolithisches Eisenerz, Havelahwiese (IM)		Grube Havelahwiese, Salzgitter, Niedersachsen, Deutschland	nein	nein
Ilmenit, Egersund (IM)		Egersund, Prov. Rogaland, Norwegen	unbekannt	unbekannt, aber unwahrsch.
Hämatit, Waldenstein (KMI)			ja	nein
MIOX W4-SG, Waldenstein (KMI)	Kärntner Montanindustrie GmbH (KMI)	Mine Waldenstein, Waldenstein, Kärnten, Österreich	ja	nein
MIOX ME400, Waldenstein (KMI)			ja	nein
Magnetit, Ga-Mampuru (RSA)		Aufschl., Ga-Mampuru (5 km), Prov. Limpopo, Republik Südafrika	nein	nein
Magnetit, Thaba Chweu (RSA)	Östlicher Bushveld-Komplex, eigene Probenahme (RSA)	Aufschl. an R37, Thaba Chweu, Prov. Mpumalanga, Republik Südafrika	nein	nein
Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA)		Aufschl. nahe R37, Bogalatladi, Prov. Limpopo, Republik Südafrika	nein	nein
Magnetit, Maphopha (RSA)		Aufschl. nahe R579, Maphopha, Prov. Limpopo, Republik Südafrika	nein	nein
Hämatit, Baffinland (SGA)		Mine Baffinland, Reg. Mary River, Baffininsel, Prov. Nunavut, Kanada	ja	nein
Magnetit, Thaç Klé (SGA)	Studien-gesellschaft für Eisenerzaufbereitung GmbH & Co. KG (SGA)	Mine Thaç Klé, Hà Tnh, Vietnam	ja	nein
Oolithisches Eisenerz, Havelahwiese (SGA)		Grube Havelahwiese, Salzgitter, Niedersachsen, Deutschland	nein	nein
Bändereisenerz, Guelb Ashaf (SGA)		Mine Guelb Ashaf, Prov. Tiris Zemmour, Mauretanien	unbekannt	unbekannt
Magnetit, Guelb el Rhein (TK)	ThyssenKrupp Steel Europe AG (TK)	Mine Guelb el Rhein, Zouérat (22 km), Prov. Tiris Zemmour, Mauretanien	ja	nein
Hämatit, Sishen (TK)		Mine Sishen, Kathu (8 km), Prov. Nordkap, Republik Südafrika	ja	nein

Tab. 6-1 Die Tabelle zeigt das Ergebnis der ersten Materialauswahl. In der ersten Spalte findet sich das möglicherweise als Sauerstoffträger geeignete Probenmaterial: Erzbezeichnung/Handelsname/Mineralbezeichnung, Fundort (Bezugsquelle abgekürzt). Die Abkürzung n. n. s. steht für „nicht näher spezifizierbar“, für den Fall, dass keine weitergehenden Informationen vorliegen. In der zweiten Spalte findet sich die - der Bezugsquelle: Bezugsquelle (Abkürzung der Bezugsquelle). In der dritten Spalte ist der Fundort angegeben: Grube/Mine/Aufschluss, wenn möglich die nächstgelegene Stadt mit einer Entfernungsangabe in km, sollte der Fundort zu keiner Stadt direkt gerechnet werden oder die Region, gefolgt von Provinz/Bundesland und Land bzw. Kontinent. Die Spalten vier und fünf zeigen auf, ob das genannte Material derzeit gefördert wird und ob die Lagerstätte bereits ausgebaut ist.

6.3 Zwischenergebnisse der makroskopischen Untersuchung des Rohmaterials

Die in Tab. 6-1 aufgeführten Proben liegen in sehr unterschiedlichen Korngrößenbereichen vor. Diese erstrecken sich von Durchmessern von wenigen Mikro- (Feinsterze) bis zu mehreren Dezimetern (Groberze).

Nach geeigneter Probenaufbereitung (Mahlen und Sieben, bei großen Durchmessern (Grob-, Stück- und Feinsterze) oder reines Sieben bei Durchmessern im Mikrometermaßstab (Feinsterze)) erfüllten all diese Proben die Mindestmengenanforderung für die TGA, jedoch weitaus weniger Proben die Mindestmengenanforderung für das Versuchskraftwerk. Dies schränkte die Probenauswahl für den geplanten Einsatz im Versuchskraftwerk ein (s. Kap. 9). Einige Proben waren zudem in nassem Zustand angeliefert worden. Diese wurden durch geeignete Maßnahmen getrocknet.

Das Kriterium 7 aus Tab. 1-1, die Abriebfestigkeit, ist für alle Proben mit Ausnahme von Eisenschüssiger Korallenoolith, Wohlverwahrt-Nammen (BEB) erfüllt. Der Korallenoolith erschien deutlich weniger hart, verglichen mit den anderen Proben, von denen sich keine ähnlich leicht zermahlen ließ.

6.4 Elementzusammensetzung der Proben

Tab. 6-2 und 6-3 enthalten die Elementkonzentrationen von Haupt- und Spurenelementen für alle Proben der ersten Materialauswahl (s. Kap. 6.2). Diese Proben sind, vorgehend auf die folgenden röntgenpulverdiffraktometrischen Analysen, bereits nach Mineralgehalten vorsortiert. Bei einem den Gehalt an Hämatit überwiegenden Magnetitgehalt wurden die Eisenoxidgehalte als Fe_3O_4 angegeben und zur Summenbildung verwendet.

Die Elementzusammensetzung der Proben sollte ebenso geklärt werden, wie die Anteile an CLC-aktiven, als auch CLC-inaktiven Komponenten und die Frage, ob toxische Elemente vorhanden sind. Ob Komponenten CLC-aktiv oder -inaktiv sind, wird im Verlauf dieser Arbeit hinterfragt.

In einigen Fällen war die konventionelle Herstellung von Schmelztabletten für die RFA mit Hilfe des Schmelzaufschlussgeräts Brenner Fusion Machine Type VAA 2 nicht möglich, da die Schmelztabletten zerbrachen, d. h. sich nicht zerstörungsfrei aus der Kokille lösen ließen, oder der Platintiegel angegriffen wurde. Ein manuelles Gießen wurde daher erforderlich (s. Kap. 5.1.3.1). Solche Proben, bei denen sich auch hierbei keine RFA-verwertbaren Schmelztabletten herstellen ließen, konnten in der EMS mittels WDS gemessen werden (s. Kap. 5.1.3.2). Das Bruchstück einer Schmelztablette reichte hierfür aus. Um ein besseres Ergebnis zu erhalten, wurden für jedes zu bestimmende Element 10 Punkte auf einer Linie auf der Schmelztablette gemessen und der Mittelwert ermittelt. Durch die Verwendung des Flussmittels $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ tritt in der EMS der Effekt auf, dass mittels WDS der Lithiumgehalt nicht erfasst werden kann. Der Wert für Bor kann hingegen gemessen werden. Da das Mischungsverhältnis von Flussmittel mit Probenpulver bekannt ist, kann die Elementkonzentration der in der Probe enthaltenen Elemente errechnet werden. Da für einige Proben Messungen mittels RFA gleichermaßen möglich waren und zudem ergänzend von Seiten des IFK einige ICP-OES-Messdaten für Vergleichszwecke vorlagen, die in die Tab. 6-2 mit aufgenommen wurden, lässt sich eine Vergleichbarkeit mit den aus den WDS-Messungen errechneten Elementkonzentrationen aus den Schmelztabletten herstellen. Es zeigte sich allerdings, dass der Fehler relativ groß sein kann und WDS-Messungen von Schmelztabletten eher dazu dienen, qualitative und keine quantitativen Aussagen zu treffen.

Tab. 1-1 fordert eine hohe Reaktivität der Sauerstoffträger mit CH_4 , CO und H_2 (3) und eine hohe Sauerstofftransportkapazität (4) der Sauerstoffträger. Die Tab. 6-2 und 6-3 liefern Ergebnisse, wie hoch der Anteil an oxidbildenden reduzierbaren bzw. oxidierbaren Elementen für CLC ist. Bei den untersuchten Proben ist dieses Element ausschließlich Eisen. Im Folgenden wurden daher die CLC-aktiven und die CLC-inaktiven Komponenten unterschieden.

6.4.1 Verteilung CLC-aktiver Komponenten

Bei allen Eisenerzproben in Tab. 6-2 und 6-3 – Magnetitierz, Ga-Mampuru (RSA) bis Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA) – dominiert der Fe-Gehalt. Dieser reicht von 19,4 Gew.-% Fe_2O_3 in der Probe Eisenschüssiger Korallenoolith, Wohlverwahrt-Nammen (BEB) bis zu 99,4 Gew.-% Fe_2O_3 bei MIOX ME400, Waldenstein (KMI) (theoretischer Wert: 100 Gew.-%, da reines Fe_2O_3). Eisenschüssiger Korallenoolith, Wohlverwahrt-Nammen (BEB) setzt sich mit seinem geringen Fe_2O_3 -Gehalt deutlich ab. Bereits 52,0 Gew.-% Fe_2O_3 wurden bereits beim nächst- Fe_2O_3 -reicheren Bändereisenerz, Guelb Ashaf (SGA) gemessen.

Die Fe_2O_3 -Gehalte liegen bei den Ilmenitierzproben bei 43,6 Gew.-% (Ilmenitierz, Egersund (IMI), 45,7 Gew.-% Ilmenitierz, n. n. s. (IFK) und 53,1 Gew.-% (Ilmenitierz, Capel (IFK). Für die Durchführung von CLC ist bei Ilmenitierz der Fe_2O_3 -Gehalt entscheidend. Reiner Ilmenit (FeTiO_3) enthält 36,8 Gew.-% Fe und hat damit einen Gehalt von 52,6 Gew.-% Fe_2O_3 .

MnO ist in den Proben mit Werten von 0,01 Gew.-% (Hämatitierz, Baffinland (SGA)) bis 1,58 Gew.-% (Ilmenitierz, n. n. s. (IFK)) vertreten.

Vanadium liegt in allen Proben vor. Die Gehalte reichen von 11 ppm bei Magnetitierz, Thàch Khê (SGA) bis 2929 ppm bei Magnetitierz, Maphopha (RSA).

Weitere bekannte CLC-aktive Komponenten, wie CuO, CdO, NiO und CoO liegen in den Proben unterhalb der Nachweisgrenze oder sind nur in Spuren enthalten. Kupfer ist lediglich vertreten in Ilmenitierz, Egersund (IMI) (154 ppm). Cadmium ist in allen Proben mit max. 13,3 ppm im Magnetitierz, Afrika (DH) enthalten. Bei NiO reichen die Ni-Gehalte bis max. 437 ppm bei Ilmenitierz, Egersund (IMI). Viele Ni-Werte bewegen sich in einem niedrigen ppm-Bereich. Cobalt ist in allen Proben vertreten. Die Werte reichen bis max. 249 ppm bei Ilmenit, Egersund (IMI). Cobalt wird durch das Mahlen der Proben in der Scheibenschwingmühle mit der Wolframcarbid-Mahlgarnitur eingeschleppt.

6.4.2 Verteilung CLC-inaktiver Komponenten

Bei den Hauptelementen ist die am häufigsten vertretene CLC-inaktive Komponente SiO_2 . Diese tritt in allen Proben in wechselnder Häufigkeit auf: 0,17 Gew.-% bei Ilmenitierz, Capel (IFK) bis zu 42,6 Gew.-% SiO_2 bei Bändereisenerz, Guelb Ashaf (SGA). Bei den Eisenerzproben reicht die Bandbreite von 0,29 Gew.-% SiO_2 (Magnetitierz, Magnet Cove (IMI)) bis Bändereisenerz, Guelb Ashaf (SGA), s. o. Bei den Ilmenitierzproben liegt bei zwei von drei Erzen der SiO_2 -Gehalt mit

0,17 Gew.-% (Ilmeniterz, n. n. s. (IFK)) und 0,09 Gew.-% (Ilmeniterz, Capel (IFK)) unter dem des dritten mit 6,45 Gew.-% (Ilmeniterz, Egersund (IMI)).

Der niedrigste CaO-Gehalt mit 0,01 Gew.-% tritt bei Ilmeniterz, Capel (IFK) auf. Bei den Eisenerzproben reicht die Spanne von 0,02 Gew.-% CaO bei Hämatiterz, n. n. s. (AMR) bis 4,93 Gew.-% bei Hämatiterz, Waldenstein (KMI), bzw. 39,4 Gew.-% bei Eisenschüssiger Korallenoolith, Wohlverwahrt-Nammen (BEB), der den höchsten Wert liefert. Bei den Ilmeniterzproben konnte bei Ilmeniterz, n. n. s. (IFK) kein CaO nachgewiesen werden, bei Ilmeniterz, Capel (IFK) 0,01 Gew.-% und bei Ilmeniterz, Egersund (IMI) 0,76 Gew.-%.

Die Al_2O_3 -Gehalte liegen bei den Eisenerzproben zwischen 0,20 Gew.-% bei Hämatiterz, Baffinland (SGA) und reichen bis 7,10 Gew.-% (Mittelwert aus 7,01 Gew.-% (ICP-OES) bzw. 7,19 Gew.-% (RFA)) bei Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA). Bei den Ilmeniterzproben konnte bei Ilmeniterz, n. n. s. (IFK) 0,25 Gew.-% Al_2O_3 gemessen werden, bei Ilmeniterz, Capel (IFK) ebenso 0,25 Gew.-% und bei Ilmeniterz, Egersund (IMI) 2,06 Gew.-%.

Der niedrigste MgO-Gehalt tritt mit 0,01 Gew.-% bei Hämatiterz, Carajás (DH) auf. Bei Eisenerzproben reichen die Werte von Hämatiterz, Carajás (DH) bis 4,60 Gew.-% (Mittelwert aus 3,99 Gew.-% (RFA) und 5,21 Gew.-% (WDS)) Magnetiterz, Magnet Cove (IMI). Bei den Ilmeniterzproben konnte bei Ilmeniterz, n. n. s. (IFK) 0,17 Gew.-% MgO gemessen werden, bei Ilmeniterz, Capel (IFK) 0,22 Gew.-% und bei Ilmeniterz, Egersund (IMI) 5,85 Gew.-%, bei welchem der insgesamt höchste Wert gemessen wurde.

Die Gehalte von TiO_2 liegen bei Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA) im nicht mehr messbaren Bereich und reichen bis 53,2 Gew.-% bei Ilmeniterz, Capel (IFK). Bei Eisenerzproben reichen die Werte bis 7,89 Gew.-% (Mittelwert aus 7,11 Gew.-% (RFA) und 8,67 Gew.-% (WDS)) (Magnetiterz, Magnet Cove (IMI)). Einen weiteren Maximalwert erreicht mit 23,8 Gew.-% Magnetiterz, Maphopha (RSA). Bei den Ilmeniterzproben dominiert bei zwei von drei Erzen der TiO_2 -Gehalt mit 51,1 (Ilmeniterz, n. n. s. (IFK)) und 53,1 Gew.-% (Ilmeniterz, Capel (IFK)). Bei Ilmeniterz, Egersund (IMI) ist TiO_2 mit 43,6 Gew.-% vorhanden, Fe_2O_3 hingegen mit 55,7 Gew.-%.

Der P_2O_5 -Gehalt befindet sich mit Ausnahme von Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (IMI) (0,73 Gew.-%), Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA) (1,17 Gew.-%) und Oolithisches Eisenerz, n. n. s. (AMR) (1,63 Gew.-%) stets deutlich unterhalb von 0,35 Gew.-% (z. B. Magnetiterz, Thaba Chweu (RSA)).

Die K_2O -Gehalte bewegen sich mit Ausnahme von Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA) mit 0,74 Gew.-% (Mittelwert aus 0,78 Gew.-% (RFA) und 0,70 Gew.-% (ICP-OES)), Oolithisches

Eisenerz, Haverlahwiese (IMI) mit 0,91 Gew.-% und Roter Glaskopf, Toulkine (IMI) mit 1,40 Gew.-% deutlich unterhalb von 0,32 Gew.-% (z. B. Bändereisenerz, Guelb Ashaf (SGA)).

Natrium ist in vielen Proben nicht nachweisbar. Ein Maximalwert tritt bei Ilmeniterz, Egersund (IMI) mit 0,35 Gew.-% Na₂O auf.

Weitere nicht-CLC-aktive Komponenten sind in allen Proben nur in Spuren enthalten.

6.4.3 Verteilung toxischer Elemente

Anzumerken ist, dass toxische Elemente, wie bspw. Nickel, Cadmium, Arsen, Blei, Thallium, Thorium und Uran, in einigen Proben über ihren natürlichen Masseanteil an der Erdkruste hinausgehend angereichert sind.

Nickel, s. Kap. 6.4.1, liegt in zwei Proben über dem natürlichen Masseanteil an der Erdkruste von 150 ppm (vgl. Binder 1999, S. 420): Oolithisches Eisenerz, n. n. s. (AMR) (232 ppm) und Ilmeniterz, Egersund (IMI) (437 ppm).

Cadmium, s. Kap. 6.4.1, liegt in allen Proben über dem natürlichen Masseanteil an der Erdkruste von 0,3 ppm (vgl. Binder 1999, S. 115).

Arsen ist in zwei Proben, vgl. mit dem natürlichen Masseanteil an der Erdkruste von 5,5 ppm (vgl. Binder 1999, S. 37), stark angereichert: Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (IMI) (377 ppm) und Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA) (476 ppm).

Blei tritt in allen Proben auf. Die Gehalte liegen in einigen Fällen über dem natürlichen Masseanteil an der Erdkruste von 18 ppm (vgl. Binder 1999, S. 79). Der Maximalwert liegt bei 122 ppm (Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (IMI)).

Dies gilt ebenso für Thallium mit einem natürlichen Masseanteil an der Erdkruste von 0,29 ppm (vgl. Binder 1999, S. 650), wohingegen nur in der Probe Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK) kein Thallium nachweisbar ist.

Thorium konnte nicht in allen Proben nachgewiesen werden. Bei zwei Proben liegen die Werte deutlich über dem natürlichen Masseanteil an der Erdkruste mit 11 ppm (vgl. Binder 1999, S. 656): Ilmeniterz, Capel (IFK) (70,5 ppm) und Ilmeniterz, n. n. s. (IFK) (78 ppm).

Uran ist in einigen Proben vorhanden und liegt nur in wenigen Fällen, wie bspw. bei der Probe Magnetiterz, Ga-Mampuru (RSA) mit 20,1 ppm über, in den meisten Fällen aber unter dem natürlichen Masseanteil an der Erdkruste mit 3,2 ppm (vgl. Binder 1999, S. 674).

6.4.4 Zwischenergebnisse nach der Elementaranalyse

Aufgrund des Vorhandenseins toxischer Substanzen scheidet keine Probe aus, da die entsprechenden Werte insgesamt betrachtet relativ gering sind. Damit ist das 2. Kriterium der Umweltneutralität für alle Proben erfüllt, ebenso erscheint die direkte Weiterverwertbarkeit (10) nach der Verwendung als Sauerstoffträger aufgrund der jeweiligen Elementzusammensetzung sehr wahrscheinlich. Das Kriterium der Weiterverwertbarkeit gilt es, am Ende der Versuche beim Vorliegen der verwendeten Sauerstoffträger nochmals zu bewerten.

Die Proben Magnetitierz, Ga-Mampuru (RSA) und Bändereisenerz, Guelb Ashaf (SGA) wurden hingegen nicht weiter untersucht, da deren Fe_2O_3 -Gehalte mit 68,8 Gew.-% und 52,0 Gew.-% unterdurchschnittlich ausfallen.

Die aus demselben Steinbruch stammenden Hämatitierz Hämatitierz, Waldenstein (KMI) und MIOX W4-SG, Waldenstein (KMI) weisen, verglichen mit MIOX ME400, Waldenstein (KMI), mit 72,0 Gew.-% und 85,1 Gew.-% niedrigere Fe_2O_3 -Gehalte als dieses auf. MIOX ME400, Waldenstein (KMI) hat einen Fe_2O_3 -Gehalt von 99,4 Gew.-% (RFA) bzw. 98,1 Gew.-% (ICP-OES). Aus diesem Grunde wurde die Untersuchung des Roherzes Hämatitierz, Waldenstein (KMI) und von MIOX W4-SG, Waldenstein (KMI) hier nicht weiterverfolgt.

Ebenso wurde die Probe Eisenschüssiger Korallenoolith, Wohlverwahrt-Nammen (BEB) nicht weiter untersucht, da der CaO-Gehalt mit 39,4 Gew.-% sehr hoch, der Fe_2O_3 -Gehalt mit 19,4 Gew.-% hingegen relativ gering ist und sich deutlich von allen anderen Proben absetzt.

Probenbezeichnung	RFA		WDS		ICP-OES		SiO ₂ (Gew.-%)	Al ₂ O ₃ (Gew.-%)	MnO (Gew.-%)	MgO (Gew.-%)	CaO (Gew.-%)	Na ₂ O (Gew.-%)	K ₂ O (Gew.-%)	TiO ₂ (Gew.-%)	P ₂ O ₅ (Gew.-%)	Fe ₂ O ₃ (Gew.-%)	Fe ₃ O ₄ (Gew.-%)	C ₂ O ₃ /Cr (Gew.-%)	NiO/Ni (Gew.-%)	V ₂ O ₅ /V (Gew.-%)	Summe (Gew.-%)
	Schmelzt. (Gew.-%)	Presst. (ppm)	Schmelzt. (Gew.-%)	Lösung (Gew.-%)	Schmelzt. (Gew.-%)	Lösung (Gew.-%)															
Bänderseinerz, Bøgeladaci (RSA)	X	X					42,6	-	0,02	1,27	0,09	-	0,01	-	0,09	(57,0)	55,1	-	-	-	99,2
Bänderseinerz, Guelb Ashaf (SGA)	X	X					42,6	0,89	0,06	2,42	2,44	0,13	0,32	0,04	0,11	(52,0)	50,3	0,1	34,8	17,2	0,01
Oolithisches Eisenerz, Havelalweise (IMF)	X	X					17,3	7,24	0,22	1,38	4,64	0,13	0,91	0,24	0,73	53,1	(51,3)	-	1,4	15,3	0,002
Oolithisches Eisenerz, n. n. s. (AMR)	X			X			9,54	4,24	0,24	0,19	0,29	-	0,08	0,12	1,63	71,0	(68,6)	-	-	-	85,8
Oolithisches Eisenerz, Havelalweise (SGA)	X	X					7,87	4,19	0,28	0,21	0,38	0,04	0,07	0,14	-	72,2	(69,8)	0,04	0,04	0,10	85,6
Eisenschüssiger Korallenolith, Wohlverahrt-Nammen (BEB)	X	X					16,1	7,19	0,13	1,24	4,36	0,10	0,78	0,26	1,17	55,8	(53,9)	-	-	-	87,1
Ilmenitzerz, Egersund (IMF)	X	X					14,6	7,01	0,15	1,13	3,79	0,10	0,70	0,25	-	56,7	(54,8)	0,06	0,01	0,23	84,7
Ilmenitzerz, n. n. s. (IFK)	X	X					7,49	1,60	0,10	0,77	39,4	-	0,01	0,06	0,18	19,4	(18,8)	-	232	688	0,06
Ilmenitzerz, Capet (IFK)	X	X					6,45	2,06	0,28	5,85	0,76	0,35	-	43,6	-	55,7	(53,9)	0,13	18,2	314	69,0
	X	X					0,09	0,25	1,58	0,17	-	-	-	51,1	0,02	45,7	(44,2)	-	436,9	1362	115,4
	X	X					0,17	0,31	1,29	0,22	0,01	-	-	53,1	0,02	40,9	(39,6)	-	-	827	99,0
	X	X					-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,08
	X	X					-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	96,0
	X	X					-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,07

Die Tabelle auf dieser und der vorigen Seite zeigt eine Synopse der Elementkonzentrationen der Hauptelemente der verbliebenen Proben der ersten Materialauswahl. In der ersten Spalte findet sich die Probenbezeichnung. Die folgenden vier Spalten bezeichnen die Untersuchungsmethode (RFA, WDS, ICP-OES), wobei hier weiter in die untersuchten Präparatgruppen (Schmelztabletten, Presstabletten und Lösungen) unterschieden werden muss, da die Elementkonzentrationen, abhängig von der Präparatgruppe, entweder in Gew.-% (Oxidangaben) oder ppm (Elementangaben) ermittelt wurden. Die Summe der gemessenen Elementkonzentrationen ist in der letzten Spalte in Gew.-% aufgetragen und wurde im Fall von ppm-Werten in Gew.-%-Werte umgerechnet. Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung. In Klammern gesetzte Werte wurden für die Summenbildung nicht verwendet. Die RFA-Messungen erfolgten, wie in Kapitel 5.1.3.1 beschrieben. Die WDS-Messungen erfolgten mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV und einer Strahlstromstärke von 10 nA und stellen jeweils einen Mittelwert aus 10 gemessenen Punkten dar (s. Tab. 0-4). Die Messparameter der ICP-OES-Messungen liegen nicht vor.

Probenbezeichnung	RFA Presst. (ppm)	Sc (ppm)	Co (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Ga (ppm)	As (ppm)	Se (ppm)	Br (ppm)	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Y (ppm)	Zr (ppm)	Nb (ppm)	Mo (ppm)	Ag (ppm)	Cd (ppm)	Sn (ppm)	Sb (ppm)	Te (ppm)	I (ppm)	Cs (ppm)	Ba (ppm)
Magnetit, Ga-Mampuru (RSA)	X	4,0	113	-	551	6,3	4,2	6,9	6,6	-	1,9	6,2	6,3	17,0	0,3	-	2,9	5,9	6,8	-	-	-	26,1
Magnetit, Maphopha (RSA)	X	24,1	168	-	339	26,3	1,9	6,6	-	-	0,4	5,3	25,8	19,8	1,9	-	0,7	-	8,5	-	-	-	24,1
Magnetit, Thách Khe (SGA)	X	-	26,4	-	364	-	0,5	6,8	-	-	18,0	5,2	0,3	16,1	1,0	-	8,5	617	11,2	-	41,9	-	-
Magnetit, Afrika (DH)	X	2,0	26,2	-	23,6	-	-	7,2	0,3	4,4	13,5	6,3	1,3	15,4	1,9	-	13,3	0,1	6,0	-	-	3,5	94,0
Magnetit, Magnet Cove (IMF)	X	53,8	156	-	321	32,8	9,5	3,6	-	-	26,4	6,1	399	31,2	1,1	-	4,1	2,2	8,8	-	-	-	234
Magnetit, Guelb el Rhein (TK)	X	2,2	13,1	-	30,9	0,7	-	7,0	-	5,8	18,8	7,7	2,3	16,2	2,1	-	6,3	-	9,4	-	-	6,7	183
Skarnit, Norwegen (IMF)	X	-	34,4	-	497	13,3	22,3	7,5	-	2,1	8,7	10,9	10,3	16,6	1,5	-	5,6	499	20,1	-	30,1	3,4	15,7
Magnetit, Thaba Clweu (RSA)	X	17,1	28,8	-	58,7	12,3	4,2	8,6	-	26,1	17,2	26,1	111	17,1	6,3	-	11,7	-	12,2	-	-	8,3	279
Hämatit, Baffinland (SGA)	X	1,9	23,9	-	17,3	-	-	5,2	-	0,4	1,1	20,9	2,7	14,7	1,1	-	1,3	-	24,2	-	-	3,5	-
Hämatit, Sishen (TK)	X	4,4	8,0	-	13,4	-	17,1	7,6	1,1	4,5	87,2	13,2	8,3	16,0	0,8	-	3,4	-	9,7	-	-	-	89,5
Roter Glaskopf, Toukine (IMF)	X	-	18,7	-	20,1	-	32,2	5,6	-	16,5	30,8	30,8	60,4	16,4	25,4	-	5,4	-	28,9	-	-	7,0	515
MIOX ME400, Waldenstein (KMI)	X	-	9,9	-	14,5	-	6,9	10,0	0,8	6,0	19,4	10,0	27,7	19,8	3,2	-	6,2	-	30,9	-	-	-	30,5
MIOX W4-SG, Waldenstein (KMI)	X	-	60,6	-	23,9	-	8,6	9,0	-	0,1	1,0	14,7	0,6	16,8	27,7	-	8,9	1,0	10,2	-	-	-	17,1
Hämatit, Waldenstein (KMI)	X	-	5,7	-	31,0	-	-	6,7	-	9,2	36,9	7,8	30,9	17,0	1,9	-	3,4	-	29,7	-	-	-	29,3
Hämatit, Norwegen (DH)	X	3,2	32,9	-	20,8	-	4,1	6,1	0,3	4,5	90,7	21,6	39,0	18,0	0,8	-	4,8	-	10,2	-	-	7,3	52,1
Hämatit, Carajás (DH)	X	1,0	57,7	-	35,9	-	9,5	5,5	0,5	-	3,1	7,0	4,8	13,8	0,8	-	7,5	0,1	6,3	-	-	1,8	112
Hämatit, Minas Gerais (DH)	X	4,0	22,2	-	14,2	-	5,0	7,1	-	-	3,6	11,2	8,1	14,0	0,9	-	1,7	-	7,7	-	-	-	62,0
Hämatit, n. s. (AMR)	X	5,8	13,3	-	29,3	-	9,3	7,4	0,6	2,7	8,2	18,9	21,5	16,1	6,5	-	9,6	0,1	9,5	-	-	-	57,8
Bänderit, Bogaladi (RSA)	X	4,9	42,9	-	17,4	-	4,0	5,0	0,3	0,02	2,5	24,4	-	12,5	0,9	-	4,9	-	10,0	-	-	2,1	11,3
Bänderit, Guelb Ashaf (SGA)	X	-	25,6	-	27,4	-	-	3,7	-	11,7	41,4	10,9	4,0	11,7	2,1	-	6,9	-	2,0	-	-	16,6	75,7
Oolithisches Eisenit, Haverlahwiese (IMF)	X	4,8	41,0	-	169	2,8	377	6,8	3,5	36,5	80,7	33,2	129	21,2	7,5	-	6,5	-	13,3	-	6,1	6,1	111
Oolithisches Eisenit, n. s. (AMR)	X	5,0	50,4	-	254	-	55,6	7,4	0,5	2,5	25,3	38,4	40,5	15,3	4,7	-	5,6	-	4,9	-	-	8,1	31,0
Oolithisches Eisenit, Haverlahwiese (SGA)	X	5,7	35,9	-	238	2,0	476	7,5	2,8	31,9	117	43,7	135	21,3	8,5	-	2,8	-	18,5	-	-	6,9	92,3
Eisenschüssiger Korallenolith, Wohlverahrt-Nammen (BEB)	X	-	10,9	-	16,0	-	8,8	5,3	2,4	-	22,0	29,2	31,4	15,1	1,2	-	5,4	-	6,6	-	-	5,1	34,3
Ilnenit, Egersund (IMF)	X	37,9	249	154	274	5,6	4,7	5,6	-	-	36,2	8,3	277	42,6	1,7	-	-	-	7,9	-	-	-	76,6
Ilnenit, n. s. (IFK)	X	51,0	42,6	-	171	1,4	16,7	4,6	-	-	4,8	75,4	609	867	9,4	-	7,2	13,6	9,6	-	3,7	-	120
Ilnenit, Capel (IFK)	X	42,4	51,3	-	166	2,1	12,3	4,6	-	-	2,5	30,1	386	689	8,1	-	6,4	9,9	7,1	-	-	-	111

		Tab. 6-3															
		Die Tabelle zeigt eine Synopse der Elementkonzentrationen der Spurenelemente der verbliebenen Proben nach der ersten Materialauswahl. In der ersten Spalte findet sich die Probenbezeichnung. Die folgende Spalte bezeichnet die Untersuchungsmethode (RFA) und gibt die untersuchte Präparatgruppe (Presstabelle) an. Alle Elementkonzentrationen wurden in ppm ermittelt. Die Summe der gemessenen Elementkonzentrationen ist in der letzten Spalte in Gew.-% aufgetragen. Es erfolgte eine Umrechnung von ppm in Gew.-%.															
Probenbezeichnung	RFA	La (ppm)	Ce (ppm)	Pr (ppm)	Nd (ppm)	Sm (ppm)	Yb (ppm)	Hf (ppm)	Ta (ppm)	W (ppm)	Ti (ppm)	Pb (ppm)	Bi (ppm)	Th (ppm)	U (ppm)	Summe (ppm)	Summe (Gew.-%)
Magnetit, Ga-Mampuru (RSA)	X	9,0	7,7	-	-	-	0,4	-	5,8	107	5,5	37,7	17,1	4,7	20,1	980	0,10
Magnetit, Maphopha (RSA)	X	-	-	-	-	-	-	-	-	246	4,4	13,1	14,5	-	-	931	0,09
Magnetit, Thach Khe (SGA)	X	-	-	-	-	-	-	-	-	69,8	1,9	17,4	15,6	-	1,7	1224	0,12
Magnetit, Afrika (DH)	X	-	1,6	-	-	-	-	-	3,3	135	3,4	15,2	15,6	0,1	0,5	393	0,04
Magnetit, Magnet Cove (IMI)	X	-	-	-	3,9	-	-	-	-	684	4,2	14,3	13,6	1,7	1,1	2012	0,20
Magnetit, Guelb el Rhein (IFK)	X	3,2	18,0	-	-	-	-	-	-	82,4	-	14,7	16,1	-	-	446	0,04
Skarn, Norwegen (IMI)	X	-	-	-	6,0	-	-	-	-	201	2,6	19,2	26,2	-	2,4	1455	0,15
Magnetit, Thaba Chweu (RSA)	X	42,2	25,7	-	48,6	0,4	-	-	-	88,3	5,1	31,4	16,4	14,4	8,8	926	0,09
Hämatit, Baffinland (SGA)	X	-	14,6	-	6,3	-	-	-	-	357	1,6	13,0	16,3	-	0,3	527	0,05
Hämatit, Sishen (TK)	X	1,1	16,2	-	-	-	5,6	-	7,0	93,4	3,2	15,6	16,7	-	-	443	0,04
Roter Glaskopf, Tonkin (IMI)	X	-	34,8	-	13,4	-	12,0	-	-	211	2,2	19,7	16,7	3,8	4,8	1131	0,11
MIOX ME400, Waldenstein (KMI)	X	8,4	-	-	-	-	-	-	-	60,9	6,4	17,5	20,0	2,3	3,4	315	0,03
MIOX W4-SG, Waldenstein (KMI)	X	-	-	-	-	-	-	-	8,8	166	5,0	12,8	18,2	0,1	-	411	0,04
Hämatit, Waldenstein (KMI)	X	-	8,5	-	-	-	-	-	2,0	50,4	1,2	12,4	14,2	2,3	1,0	302	0,03
Hämatit, Norwegen (DH)	X	8,0	20,4	-	8,3	-	-	-	-	233	4,7	16,2	18,0	1,6	-	626	0,06
Hämatit, Carajás (DH)	X	6,5	18,0	-	7,0	-	-	-	-	212	5,4	23,6	13,9	-	-	554	0,06
Hämatit, Minas Gerais (DH)	X	-	21,3	-	8,1	-	-	-	-	91,9	3,2	19,7	16,4	2,5	2,0	327	0,03
Hämatit, n. s. (AMR)	X	7,5	41,9	-	17,2	-	-	-	-	37,7	3,6	17,1	17,5	3,4	0,3	363	0,04
Bänderisenerz, Bogaladi (RSA)	X	16,3	-	-	14,7	-	-	-	-	525	4,7	14,1	15,9	-	-	734	0,07
Bänderisenerz, Guelb Ashaf (SGA)	X	-	-	-	9,4	1,9	2,3	-	-	363	3,2	15,7	14,5	-	-	650	0,06
Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (IMI)	X	39,5	134	-	57,4	8,4	1,4	-	-	39,2	3,5	122	18,6	28,8	2,6	1511	0,15
Oolithisches Eisenerz, n. s. (AMR)	X	5,8	28,4	-	17,6	-	-	-	-	20,7	4,3	26,5	17,2	6,3	-	675	0,07
Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA)	X	31,9	99,3	-	43,1	1,1	16,6	-	-	0,9	3,9	107	18,9	24,6	2,9	1595	0,16
Eisenschüssiger Korallenoolith, Wohlverwahrt-Nammen (BEH)	X	28,8	66,1	-	30,2	5,7	0,9	-	2,6	13,6	2,6	16,7	15,5	11,3	-	586	0,06
Ilmenit, Egersund (IMI)	X	6,0	-	-	-	-	15,1	-	7,3	345	3,3	16,2	18,0	2,1	-	1594	0,16
Ilmenit, n. s. (IFK)	X	66,2	189	11,8	77,4	-	15,9	-	59,3	58,1	2,7	84,7	11,7	77,9	3,6	2664	0,27
Ilmenit, Capel (IFK)	X	65,5	194	16,8	67,4	16,7	1,0	-	45,8	89,5	3,5	85,5	13,1	70,5	2,7	2201	0,22

6.5 Zwischenergebnisse nach der Probenaufbereitung

Probenbezeichnung	Durchmesser der Partikel in den Rohproben	Probenaufbereitung			Bemerkungen
		Trocknen bei 100 °C	Mahlen	Sieben	
Magnetiterz, Maphopha (RSA)	cm-Bereich	–	X	X	–
Magnetiterz, Thaçh Khê (SGA)	dm-Bereich	–	X	X	–
Magnetiterz, Afrika (DH)	µm-Bereich	X	–	X	Probe war feucht
Magnetiterz, Magnet Cove (IMI)	cm-Bereich	–	X	X	–
Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK)	µm- bis mm-Bereich	–	–	X	–
Skarnerz, Norwegen (IMI)	dm-Bereich	–	X	X	–
Magnetiterz, Thaba Chweu (RSA)	cm-Bereich	–	X	X	–
Hämatiterz, Baffinland (SGA)	µm- bis cm-Bereich	–	X	X	–
Hämatiterz, Sishen (TK)	cm-Bereich	–	X	X	–
Roter Glaskopf, Toulkine (IMI)	cm-Bereich	–	X	X	–
MIOX ME400, Waldenstein (KMI)	µm-Bereich	–	–	X	–
Hämatiterz, Norwegen (DH)	µm-Bereich	X	–	X	Probe war feucht
Hämatiterz, Carajás (DH)	µm- bis cm-Bereich	X	X	X	Probe war feucht
Hämatiterz, Minas Gerais (DH)	µm- bis cm-Bereich	X	X	X	Probe war feucht
Hämatiterz, n. n. s. (AMR)	cm-Bereich	–	X	X	–
Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA)	cm-Bereich	–	X	X	–
Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (IMI)	µm- bis mm-Bereich	–	X	X	–
Oolithisches Eisenerz, n. n. s. (AMR)	mm-Bereich	–	–	X	–
Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA)	µm- bis mm-Bereich	–	–	X	–
Ilmeniterz, Egersund (IMI)	cm-Bereich	–	X	X	–
Ilmeniterz, n. n. s. (IFK)	µm-Bereich	–	–	X	–
Ilmeniterz, Capel (IFK)	µm-Bereich	–	–	X	–

Tab. 6-4	Die Ergebnisse der Probenaufbereitung. Die Bandbreite der jeweiligen Durchmesser der Partikel in den Rohproben sind in der Tab. neben den erforderlichen Aufbereitungsschritten (Trocknen, Mahlen, Sieben) angegeben.
----------	---

Das Ziel der Probenaufbereitung (s. Kap. 5.1.4) war die Erzeugung einer Kornfraktion mit Korndurchmessern zwischen 125 und 250 µm. Dies ließ sich für alle Proben in Tab. 6-4 erreichen.

Vier der Proben waren in nassem Zustand angeliefert worden und mussten daher im Trockenschrank bei 100 °C für ca. 24 Stunden vor der weiteren Aufbereitung getrocknet werden. Für alle anderen Proben, abhängig vom Durchmesser der Rohproben, begann die Probenaufbereitung entweder mit dem Mahl- oder dem Siebvorgang. Das eingebrachte repräsentative Probenmaterial einer definierten Menge wurde dabei so lange im Wechsel gemahlen und gesiebt, bis die gewünschte Menge mit Korndurchmessern zwischen 125 und 250 µm erhalten und eine weitere Kornfraktion mit Korndurchmessern < 125 µm als Rest verblieben, welcher für weitere Untersuchungen aufbewahrt wurde.

6.6 Zwischenergebnisse nach der Kohlenstoff-/Wasser-Analytik

Die Kohlenstoff-/Wasser-Analytik lieferte für alle verbleibenden Proben nachstehende Ergebnisse für den C- und Wassergehalt (s. Tab. 6-5).

Probenbezeichnung	Messung des Kohlenstoffgehalts				Messung des Wassergehalts		
	C (1) (Gew.-%)	C (2) (Gew.-%)	C (MW) (Gew.-%)	CO ₂ (Gew.-%)	H ₂ O (1) (Gew.-%)	H ₂ O (2) (Gew.-%)	H ₂ O (MW) (Gew.-%)
Magnetiterz, Maphopha (RSA)	0,01	0,01	0,01	0,03	0,00	0,00	0,00
Magnetiterz, Thàch Khê (SGA)	0,79	0,84	0,81	2,98	0,27	0,39	0,33
Magnetiterz, Afrika (DH)	0,04	0,05	0,05	0,17	0,28	0,18	0,23
Magnetiterz, Magnet Cove (IMI)	0,05	0,05	0,05	0,19	0,64	0,67	0,65
Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK)	0,04	0,05	0,05	0,17	0,25	0,26	0,25
Skarnerz, Norwegen (IMI)	0,11	0,10	0,10	0,38	1,16	1,04	1,10
Magnetiterz, Thaba Chweu (RSA)	0,16	0,12	0,14	0,52	1,63	2,47	2,05
Hämatiterz, Baffinland (SGA)	0,08	0,05	0,06	0,23	0,14	0,12	0,13
Hämatiterz, Sishen (TK)	0,02	0,03	0,03	0,09	0,25	0,26	0,26
Roter Glaskopf, Toulkine (IMI)	0,47	0,46	0,46	1,69	1,15	1,12	1,14
MIOX ME400, Waldenstein (KMI)	0,06	0,07	0,06	0,23	0,12	0,16	0,14
Hämatiterz, Norwegen (DH)	0,21	0,16	0,18	0,67	0,09	0,06	0,07
Hämatiterz, Carajás (DH)	0,03	-0,01	0,01	0,04	1,83	1,62	1,73
Hämatiterz, Minas Gerais (DH)	0,06	0,08	0,07	0,26	1,09	1,26	1,18
Hämatiterz, n. n. s. (AMR)	0,07	0,05	0,06	0,23	3,62	3,83	3,73
Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA)	0,02	0,03	0,03	0,09	0,006	0,002	0,004
Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (IMI)	2,04	1,98	2,01	7,37	13,8	13,8	13,8
Oolithisches Eisenerz, n. n. s. (AMR)	1,24	1,15	1,19	4,37	9,42	9,28	9,35
Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA)	1,26	1,26	1,26	4,62	8,59	8,90	8,75
Ilmeniterz, Egersund (IMI)	0,06	0,05	0,06	0,21	0,05	0,12	0,08
Ilmeniterz, n. n. s. (IFK)	0,15	0,11	0,13	0,46	0,95	0,86	0,90
Ilmeniterz, Capel (IFK)	0,05	0,04	0,04	0,16	1,23	1,18	1,21

Tab. 6-5 Ergebnisse der Kohlenstoff-/Wasser-Analysen der aufbereiteten Rohproben. Aus zwei getrennt voneinander erhobenen Messwerten für den C-Gehalt der jeweiligen Probe C (1) und C (2) wird der Mittelwert (MW) C (MW) gebildet. C (MW) wird zudem in den CO₂-Gehalt umgerechnet. Analog verläuft die Bestimmung des Mittelwerts des Wassergehalts der Probe H₂O (MW) aus den Messwerten H₂O (1) und H₂O (2).

Die C-Gehalte liegen insgesamt zwischen 0,01 Gew.-% bei Magnetiterz, Maphopha (RSA) und 2,01 Gew.-% bei Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (IMI), die Wassergehalte insgesamt zwischen 0 Gew.-% bei Magnetiterz, Maphopha (RSA) und 13,8 Gew.-% bei Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (IMI).

Die C-Gehalte sind mit 0,01 Gew.-% bis 0,81 Gew.-% und auch die Wassergehalte mit 0,00 Gew.-% bis 2,05 Gew.-% insgesamt niedrig bei den Magnetiterzen. Die Ausnahmen bilden die Proben Skarnerz, Norwegen (IMI) und Magnetiterz, Thaba Chweu (RSA), bei welchen die Wassergehalte mit 1,10 Gew.-% bzw. 2,05 Gew.-% signifikant höher liegen, als bei den anderen Magnetiterzen.

Bei den Hämatiterzen verhält sich dies ähnlich; bei diesen sind verglichen mit den Magnetiterzen jedoch einige Wassergehalte deutlich höher: Roter Glaskopf, Toulkine (IMI) (1,14 Gew.-%); Hämatiterz, Minas Gerais (DH) (1,18 Gew.-%); Hämatiterz, Carajás (DH) (1,73 Gew.-%); Magnetiterz, Thaba Chweu (RSA) (2,05 Gew.-%); Hämatiterz, n. n. s. (AMR) (3,73 Gew.-%).

Alle drei oolithischen Eisenerze zeigen sowohl bei C- (1,19 Gew.-% bis 2,01 Gew.-%) als auch Wassergehalten (8,75 Gew.-% bis 13,8 Gew.-%) die höchsten von allen Proben.

Die drei Ilmeniterze weisen relativ geringe C-Werte auf (0,04 Gew.-% bis 0,13 Gew.-%), die Wasserwerte liegen zwischen 0,08 Gew.-% (Ilmeniterz, Egersund (IMI)) und 1,21 Gew.-% (Ilmeniterz, Capel (IFK)).

6.7 Klassifizierung und Klassierung der Proben mit Korndurchmessern von 125-250 µm mittels Röntgenpulverdiffraktometrie

Dieses Kapitel behandelt die Ergebnisse zu den Fragen, welche Mineralphasen im Probenmaterial nach der Aufbereitung (Trocknen/Mahlen/Sieben) vorhanden sind und wie die einzelnen Mineralphasenanteile mengenmäßig gewichtet sind (Quantifizierung der Mineralphasengehalte nach der RIR-Methode). Basierend auf diesen Erkenntnissen werden für alle vorliegenden Proben Klassen eingeführt, bzw. bestehende Klassenschemata erweitert und die Erzproben nach ihnen klassiert. Die Messungen wurden mit der XRD durchgeführt, wie in Kapitel 5.1.5.2 erläutert.

In Tab. 0-5 im Anhang ist eine Synopse sämtlicher Proben zu finden. Im Folgenden werden die Proben in Klassen gemäß den enthaltenen Hauptmineralphasen eingeteilt und Klasse für Klasse besprochen. Keine Probe liegt monomineralisch vor.

Die Klassierung erfolgt in die vier neu geschaffenen Klassen:

1. Magnetit-dominierte Eisenerze
2. Hämatit-dominierte Eisenerze
3. Nebengestein-dominierte Eisenerze
4. Ilmenit-dominierte Eisenerze

Magnetit-dominierte Eisenerze (s. Tab. 6-6) liegen vor, wenn die Hauptmineralphase Magnetit ist und die enthaltenen CLC-aktiven Komponenten überwiegen. Dies impliziert, dass Magnetit erz nicht in Form eines reinen Magnetits vorliegen muss, sondern auch weitere Mineralphasen enthalten kann. Für die Klasse Hämatit-dominierte Eisenerze (s. Tab. 6-7) verhält sich dies analog, mit dem Unterschied, dass hier Hämatit die Hauptmineralphase darstellt. Besteht der größte Teil einer Eisenerzprobe aus Mineralen, die CLC-inaktive Komponenten enthalten, wird die Klasse Nebengestein-dominierte Eisenerze (s. Tab. 6-8) gewählt. Hierzu zählen neben Quarz bspw. auch Eisenhydroxide und Eisencarbonate. Dominiert das Mineral Ilmenit und überwiegen die CLC-aktiven Komponenten, heißt die Klasse Ilmenit-dominierte Eisenerze (s. Tab. 6-9).

Die in Tab. 6-6 klassierten Erze sind **Magnetit-dominierte Eisenerze**. Keines der Erze liegt monomineralisch vor. Neben sehr viel Magnetit (60 bis 93 Gew.-%) können je nach Probe Hämatit (4 bis 15 Gew.-%) und Ilmenit (22 Gew.-%) und die keine CLC-aktiven Komponenten enthaltenden Minerale Quarz (6 bis 13 Gew.-%), Dolomit (16 Gew.-%), Fluorit (11 Gew.-%) und Chlorit (6 bis 7 Gew.-%) vorhanden sein. Bei den Proben Magnetit erz, Afrika (DH), Magnetit erz, Guelb el Rhein (TK) und Magnetit erz, Thaba Chweu (RSA) mussten die Werte für Quarz korrigiert werden. Es konnten bei Quarz in diesen allen drei Fällen sehr hohe Peaks beobachtet werden, die gemäß

RIR-Methode 20, 23 und 63 Gew.-% Quarz entsprochen hätten. Diese Ergebnisse konnten mit der Elementaranalyse (s. Kap. 6.4) nicht bestätigt werden. Aus der Elementaranalyse sind die SiO₂-Gehalte der Proben und somit die maximal möglichen Gehalte an Quarz bekannt. Die Quarzgehalte können in den röntgenpulverdiffraktometrischen Analysen folglich nicht höher ausfallen. Mikroabsorbtionseffekte, die aufgrund des Absorbtionskontrasts zwischen den hoch- (bspw. bei Eisenoxiden) und niedrigabsorbierenden Mineralphasen (bspw. bei Quarz) auftreten, führten zu dieser Überbetonung von Quarz. Dies ließ sich durch eine softwaretechnische Annäherung in der Auswertesoftware Match! an die bekannten SiO₂-Gehalte aus der Elementaranalyse korrigieren. Es ist anzumerken, dass die erneute Präparation sowohl einiger Schmelztabletten für die RFA als auch die erneute Präparation für XRD und die Messung mit einem zweiten Röntgenpulverdiffraktometer keine signifikant anderen Ergebnisse lieferten.

Probenbezeichnung	Mineralbestand							
	Magnetit (Gew.-%)	Hämatit (Gew.-%)	Goethit (Gew.-%)	Ilmenit (Gew.-%)	Quarz (Gew.-%)	Dolomit (Gew.-%)	Fluorit (Gew.-%)	Chlorit (Gew.-%)
Magnetiterz, Maphopha (RSA)	78	–	–	22	–	–	–	–
Magnetiterz, Thạch Khê (SGA)	84	–	–	–	–	16	–	–
Magnetiterz, Afrika (DH)	93	–	–	–	7 ⁽¹⁾	–	–	–
Magnetiterz, Magnet Cove (IMI)	88	9	–	–	3	–	–	–
Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK)	86	7	–	–	7 ⁽¹⁾	–	–	–
Skarnerz, Norwegen (IMI)	67	4	–	–	12	–	11	6
Magnetiterz, Thaba Chweu (RSA)	60	15	5	–	13 ⁽¹⁾	–	–	7

Legende:
Magnetit: Fe₃O₄, Hämatit: Fe₂O₃, Goethit: α-FeOOH, Ilmenit: FeTiO₃, Quarz: SiO₂, Dolomit: CaMg(CO₃)₂, Fluorit: CaF₂, Chlorit: (Mg,Fe,Al)₆(Si,Al)₄O₁₀(OH)₈

Tab. 6-6	Quantifizierte Mineralphasengehalte (RIR-Methode) mittels XRD (40 kV Röhrenspannung, 40 mA Röhrenstrom, CuK _α -Strahlung 1,5418 Å) und Klassierung der Erze in die Klasse Magnetit-dominierte Eisenerze (Kornfraktion 125 bis 250 µm). Grau hinterlegt sind Minerale, die CLC-aktive Komponenten enthalten. ⁽¹⁾ bezeichnet Werte, die aufgrund von Mikroabsorbtionseffekten bei Quarz korrigiert wurden.
----------	--

In die Tab. 6-7 sind die als **Hämatit-dominierte Eisenerze** klassierten Proben eingetragen. Wie bei den Magnetit-dominierten Eisenerzen liegt kein Erz monomineralisch vor. Neben der Hauptphase Hämatit (59 bis 98 Gew.-%) können je nach Probe Magnetit (7 Gew.-%) und Goethit (13 bis 26 Gew.-%) und die keine CLC-aktiven Komponenten enthaltenden Minerale Quarz (2 bis 15 Gew.-%), Calcit (2 bis 10 Gew.-%), Dolomit (2 Gew.-%) und Biotit (6 Gew.-%) gemessen werden. Auch hier waren bei einer Probe (Hämatiterz, Minas Gerais (DH)) starke Mikroabsorbtionseffekte zu beobachten, die einen stark überhöhten Quarzgehalt von 25 Gew.-% lieferten. Bei der Probe MIOX ME 400, Waldenstein (KMI) wurde der Quarzgehalt dem SiO₂-Gehalt in der Elementaranalyse angenähert. Unkorrigiert hätte dieser ca. 5 Gew.-% betragen.

Probenbezeichnung	Mineralbestand						
	Magnetit (Gew.-%)	Hämatit (Gew.-%)	Goethit (Gew.-%)	Quarz (Gew.-%)	Calcit (Gew.-%)	Dolomit (Gew.-%)	Biotit (Gew.-%)
Hämatiterz, Baffinland (SGA)	–	98	–	2 ⁽¹⁾	–	–	–
Hämatiterz, Sishen (TK)	–	97	–	3	–	–	–
Roter Glaskopf, Toulkine (IMI)	–	83	–	5	10	2	–
MIOX ME400, Waldenstein (KMI)	–	96	–	2 ⁽¹⁾	2	–	–
Hämatiterz, Norwegen (DH)	7	81	–	6	–	–	6
Hämatiterz, Carajás (DH)	–	81	16	3	–	–	–
Hämatiterz, Minas Gerais (DH)	–	82	13	5 ⁽¹⁾	–	–	–
Hämatiterz, n. n. s. (AMR)	–	59	26	15	–	–	–

Legende:

Magnetit: Fe_3O_4 , Hämatit: Fe_2O_3 , Goethit: $\alpha\text{-FeOOH}$, Quarz: SiO_2 , Calcit: CaCO_3 , Dolomit: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, Biotit: $\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH,F})_2$

Tab. 6-7 Quantifizierte Mineralphasengehalte (RIR-Methode) mittels XRD (40 kV Röhrenspannung, 40 mA Röhrenstrom, CuK_α -Strahlung 1,5418 Å) und Klassierung der Erze in die Klasse Hämatit-dominierte Eisenerze (Kornfraktion 125 bis 250 µm). Grau hinterlegt sind Minerale, die CLC-aktive Komponenten enthalten. ⁽¹⁾ bezeichnet Werte, die aufgrund von Mikroabsorbtionseffekten bei Quarz korrigiert wurden.

Probenbezeichnung	Mineralbestand						
	Magnetit (Gew.-%)	Hämatit (Gew.-%)	Goethit (Gew.-%)	Siderit (Gew.-%)	Quarz (Gew.-%)	Calcit (Gew.-%)	Chlorit (Gew.-%)
Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA)	38	19	–	–	43 ⁽¹⁾	–	–
Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (IMI)	–	–	50	11	20 ⁽¹⁾	14	6
Oolithisches Eisenerz, n. n. s. (AMR)	–	–	62	25	13 ⁽¹⁾	–	–
Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA)	–	–	49	11	20 ⁽¹⁾	13	7

Legende:

Magnetit: Fe_3O_4 , Hämatit: Fe_2O_3 , Goethit: $\alpha\text{-FeOOH}$, Siderit: FeCO_3 , Quarz: SiO_2 , Calcit: CaCO_3 , Chlorit: $(\text{Mg,Fe,Al})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$

Tab. 6-8 Quantifizierte Mineralphasengehalte (RIR-Methode) mittels XRD (40 kV Röhrenspannung, 40 mA Röhrenstrom, CuK_α -Strahlung 1,5418 Å) und Klassierung der Erze in die Klasse Nebengestein-dominierte Eisenerze (Kornfraktion 125 bis 250 µm). Grau hinterlegt sind Minerale, die CLC-aktive Komponenten enthalten. ⁽¹⁾ bezeichnet Werte, die aufgrund von Mikroabsorbtionseffekten bei Quarz korrigiert wurden.

Die in Tab. 6-8 klassierten Erze sind **Nebengestein-dominierte Eisenerze**. Auch hier liegt kein Erz monomineralisch vor. In dieser Klasse dominieren die keine CLC-aktiven, wie bspw. Quarz (13 bis 43 Gew.-%) und Calcit (13 bis 14 Gew.-%) und die CLC-inaktive Komponenten enthaltenden Minerale Goethit (49 bis 62 Gew.-%) und Siderit (11 bis 25 Gew.-%). Neben diesen Mineralen kann Chlorit (6 bis 7 Gew.-%) vorkommen. CLC-aktive Komponenten enthaltende Minerale sind Magnetit (38 Gew.-%) und Hämatit (19 Gew.-%). Alle Proben dieser Klasse zeigen starke Mikroabsorbtionseffekte. Bei allen Proben dieser Klasse lagen die unkorrigierten Quarzgehalte ebenfalls signifikant höher als die korrigierten: 76, 24, 43 und 28 Gew.-%.

Probenbezeichnung	Mineralbestand					Tab. 6-9
	Hämatit (Gew.-%)	Ilmenit (Gew.-%)	Magnesio- ferrit (Gew.-%)	Rutil (Gew.-%)	Plagioklas (Gew.-%)	
Ilmeniterz, Egersund (IMI)	13	72	4	–	11	Quantifizierte Mineralphasengehalte (RIR-Methode) mittels XRD (40 kV Röhrenspannung, 40 mA Röhrenstrom, CuK α -Strahlung 1,5418 Å) und Klassierung der Erze in die Klasse Ilmenit-dominierte Eisenerze (Kornfraktion 125 bis 250 µm). Grau hinterlegt sind Minerale, die CLC-aktive Komponenten enthalten.
Ilmeniterz, n. n. s. (IFK)	6	88	–	6	–	
Ilmeniterz, Capel (IFK)	6	87	–	7	–	

Legende:
Hämatit: Fe₂O₃, Ilmenit: FeTiO₃, Magnesioferrit: (MgFe₂O₄), Rutil: TiO₂,
Plagioklas: (Ca,Na)(Si,Al)₄O₈

In Tab. 6-9 finden sich die Erze, die als **Ilmenit-dominierte Eisenerze** klassiert worden sind. Kein Erz liegt monomineralisch vor. Neben Ilmenit (72 bis 88 Gew.-%) können je nach Probe die Minerale Hämatit (6 bis 13 Gew.-%) und Magnesioferrit (4 Gew.-%) und die keine CLC-aktiven Komponenten enthaltenden Minerale Rutil (6 bis 7 Gew.-%) und Plagioklas (11 Gew.-%) bestimmt werden.

6.8 Zwischenergebnis der Röntgenpulverdiffraktometrie: Auswirkungen der Probenaufbereitung auf die Zusammensetzung der aufbereiteten Proben – Vergleich der Proben mit Korngrößen < 125 bis $250 \mu\text{m}$ und $\geq 250 \mu\text{m}$

Einige Proben weisen nach der Probenaufbereitung Unterschiede bei den Mineralphasenanteilen in unterschiedlichen Korngrößenfraktionen auf. Proben mit Korndurchmessern zwischen 125 und $250 \mu\text{m}$ unterscheiden sich in einigen Fällen von der unaufbereiteten Rohprobe und von dem nicht für CLC-verwendbaren Rest (Proben mit Korndurchmessern unter $125 \mu\text{m}$). Es handelt sich dabei um die nachfolgend aufgeführten Proben:

- a) Die unaufbereitete Rohprobe Hämatiterz, Norwegen (DH) enthält einen Quarzanteil von 15 Gew.-%, die gleiche Probe mit Korndurchmessern zwischen 125 und $250 \mu\text{m}$ jedoch einen mit 6 Gew.-% deutlich geringeren.
- b) Die Rohprobe von Magnetiterz, Thạch Khê (SGA) enthält mit 16 Gew.-% viel Dolomit, die Probe mit Korndurchmessern zwischen 125 und $250 \mu\text{m}$ mit 20 Gew.-% etwas weniger.
- c) Bei der Probe Skarnerz, Norwegen (IMI) mit Korndurchmessern unter $125 \mu\text{m}$ sind die Peakhöhen von Chlorit, Fluorit und Hämatit höher als bei der Probe mit Korndurchmessern zwischen 125 und $250 \mu\text{m}$, wohingegen es sich bei der Peakhöhe von Quarz andersherum verhält und der Quarzgehalt bei der feiner gemahlten Probe geringer ist als in der gröber gemahlten.
- d) Die Proben mit Korndurchmessern unter $125 \mu\text{m}$ und Korndurchmessern zwischen 125 und $250 \mu\text{m}$ bei Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (IMI) zeigen einen konstant sehr hohen Quarzgehalt, wohingegen der Calcit- und Goethitgehalt in der Probe mit Korndurchmessern unter $125 \mu\text{m}$ mittlere Werte annimmt.

Die Probenaufbereitung kann somit bei den hier vorliegenden Erzen, die mit vielen Verwachsungen polykristallin aufgebaut sind und durch Mahlen in der Scheibenschwingmühle entlang ihrer Korngrenzen mit zunehmender Mahldauer aufgeschlossen werden und nicht, wie amorphe Materialien, Bruchstücke durch multiple Rissbildung ausbilden (vgl. Czichos 1991, S. D 61), einen Einfluss auf den Mineralgehalt der aufbereiteten Proben haben.

Es zeigt sich im Dickschliff der Probe Hämatiterz, Norwegen (DH) (s. Fall a)), dass diese bereits gut aufgeschlossenen geliefert wurde und viele der enthaltenen Quarzkörner nicht mehr mit Hämatit oder Magnetit verwachsen waren, sondern bereits kleinere Durchmesser als $125 \mu\text{m}$ zeigten und sich daher nicht in der gewünschten Kornfraktion mit Korndurchmessern zwischen 125 und $250 \mu\text{m}$ wiederfinden.

Im Fall der Probe Magnetitierz, Thạch Khê (SGA) mit der Kennung b) zeigt sich, dass der gegenüber Magnetit (Mohshärte 5,5 bis 6,5) weniger harte Dolomit (Mohshärte 3,5 bis 4) leichter zerkleinert wird und daher innerhalb einer kürzeren Zeit in der Scheibenschwingmühle Korngrößen von unter 125 µm erreicht. Die Abb. 6-5 2a und Abb. 6-5 2b zeigen die Probe im aufbereiteten Zustand. Hier sind Magnetitkörner zu sehen, an deren Rändern sich teilweise noch Dolomitreste befinden. Hingegen sind einzelne Dolomitkörner nicht zu erkennen. Diese wurden folglich aufgrund ihrer Korngröße herausgesiebt.

Die Probe Skarnerz, Norwegen (IMI) zeigt, bezogen auf ihren Quarzgehalt, dass Quarz aufgrund Mohshärte 7 in der Scheibenschwingmühle länger stabil bleiben kann als andere Minerale und daher in der Kornfraktion zwischen 125 und 250 µm häufiger auftritt. Quarzkörner hatten zudem in der unaufbereiteten Rohprobe in Durchmessern von mehreren 100 µm vorgelegen, wie sich im Dickschliff zeigte. Umgekehrt besitzen Chlorit (Mohshärte 2 bis 2,5), Fluorit (Mohshärte 4) aber auch Hämatit (Mohshärte 5 bis 6) eine niedrigere Mohshärte als Quarz und auch Magnetit, was eine Häufung dieser Minerale im Bereich kleiner 125 µm erklären kann.

Bei der Probe Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (IMI) zeigt der Dickschliff, dass Quarz in den Ooiden nur in sehr kleinen Durchmessern vorliegt, was nach dem Mahlen zu einer Anreicherung von Quarz im Bereich kleiner 125 µm in der Siebpfanne führt. Als Einzelkorn sind in der Rohprobe bei Quarz auch Durchmesser von mehreren 100 µm zu beobachten. Calcit (Mohshärte 3) und Goethit (Mohshärte 5 bis 5,5) liegen in der Rohprobe in größeren Ausgangsdurchmessern vor, was das vorliegende Verhältnis ggü. dem eigentlich härteren Quarz, verzerrt darstellen lässt.

6.9 Zwischenergebnis infolge der mineralogischen Analyse

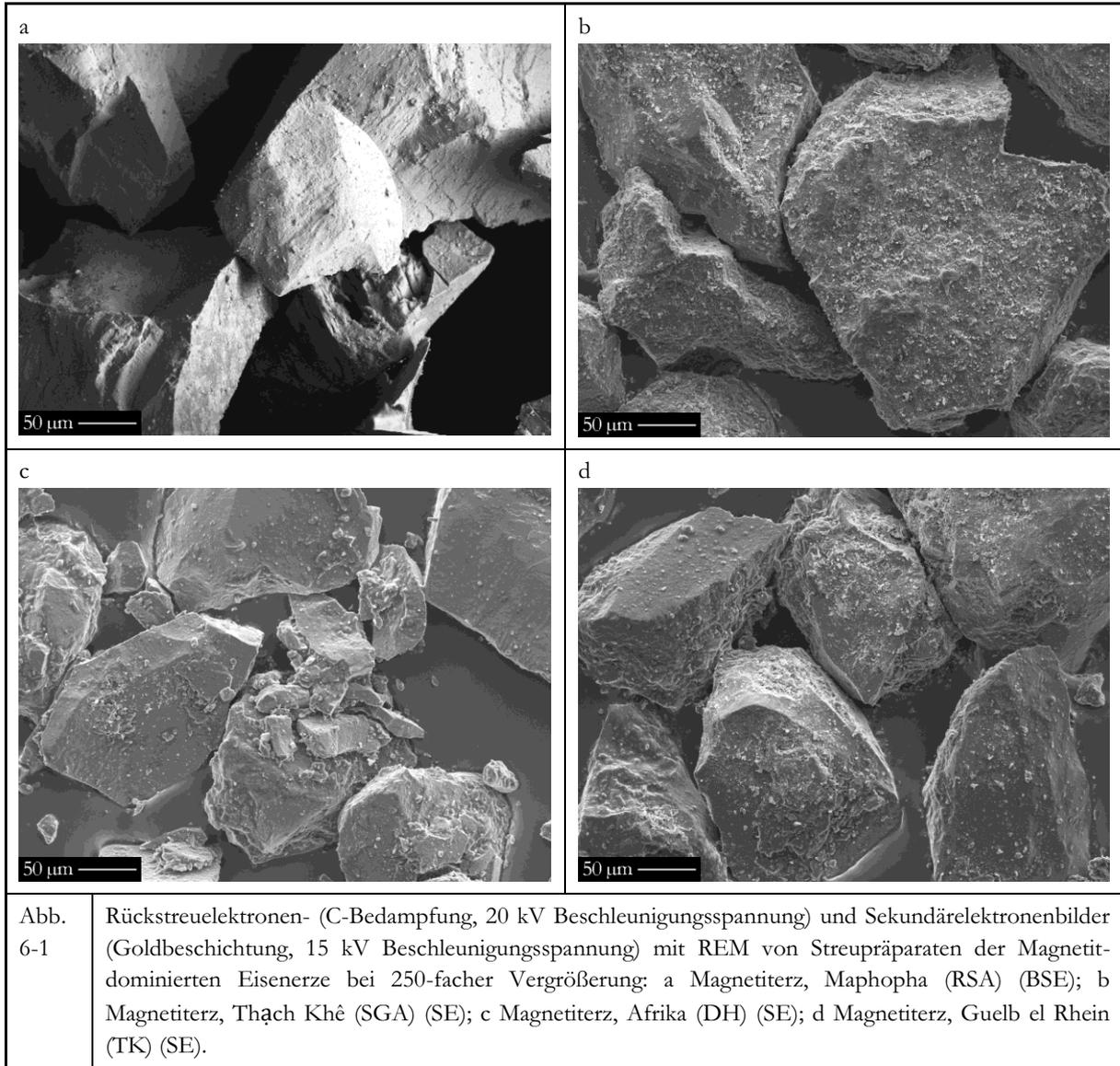
In diesem Kapitel werden die aufbereiteten Rohproben mit Korndurchmessern zwischen 125 und 250 μm mittels Auflichtmikroskopie (Dickschliff), Rasterelektronenmikroskopie (Dickschliff und Streupräparat) und EDS mit der EMS (Dickschliff) auf Aufbau und Korngrößenverteilung hin untersucht. Aufgrund der hohen Ähnlichkeit einiger Proben, werden vorausgreifend nur die zwölf Proben aus Kapitel 7.2.2 (Magnetiterz, Maphopha (RSA), Magnetiterz, Thạch Khê (SGA), Magnetiterz, Afrika (DH), Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK), Hämatiterz, Baffinland (SGA), Hämatiterz, Sishen (TK), Roter Glaskopf, Toulkine (IMI), MIOX ME400, Waldenstein (KMI), Hämatiterz, Norwegen (DH), Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA), Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA) und Ilmeniterz, Capel (IFK)), in welchem die finale Einschränkung der Probenauswahl für die Hauptstudie stattfindet, dargestellt. Bei den zehn der 22 in Kapitel 6.9 nicht behandelten Proben erscheint die bestehende Datenlage (vgl. Kap. 6.1 bis 6.8) ausreichend. Diese werden in Kapitel 6.10, in Zusammenfassung und Diskussion, aber gleichwohl dargestellt.

6.9.1 Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie am Streupräparat

Die Abb. 6-1 bis Abb. 6-46-4 sollen die im Folgekapitel besprochenen Beobachtungen der Sauerstoffträger im Querschnitt durch die zusätzliche Betrachtung der Kornoberflächen ergänzen und zudem eine bessere Korngrößenabschätzung ermöglichen (s. Kap. 5.1.5.3).

6.9.1.1 Aufbereitete Rohproben der Magnetit-dominierten Eisenerze im Streupräparat

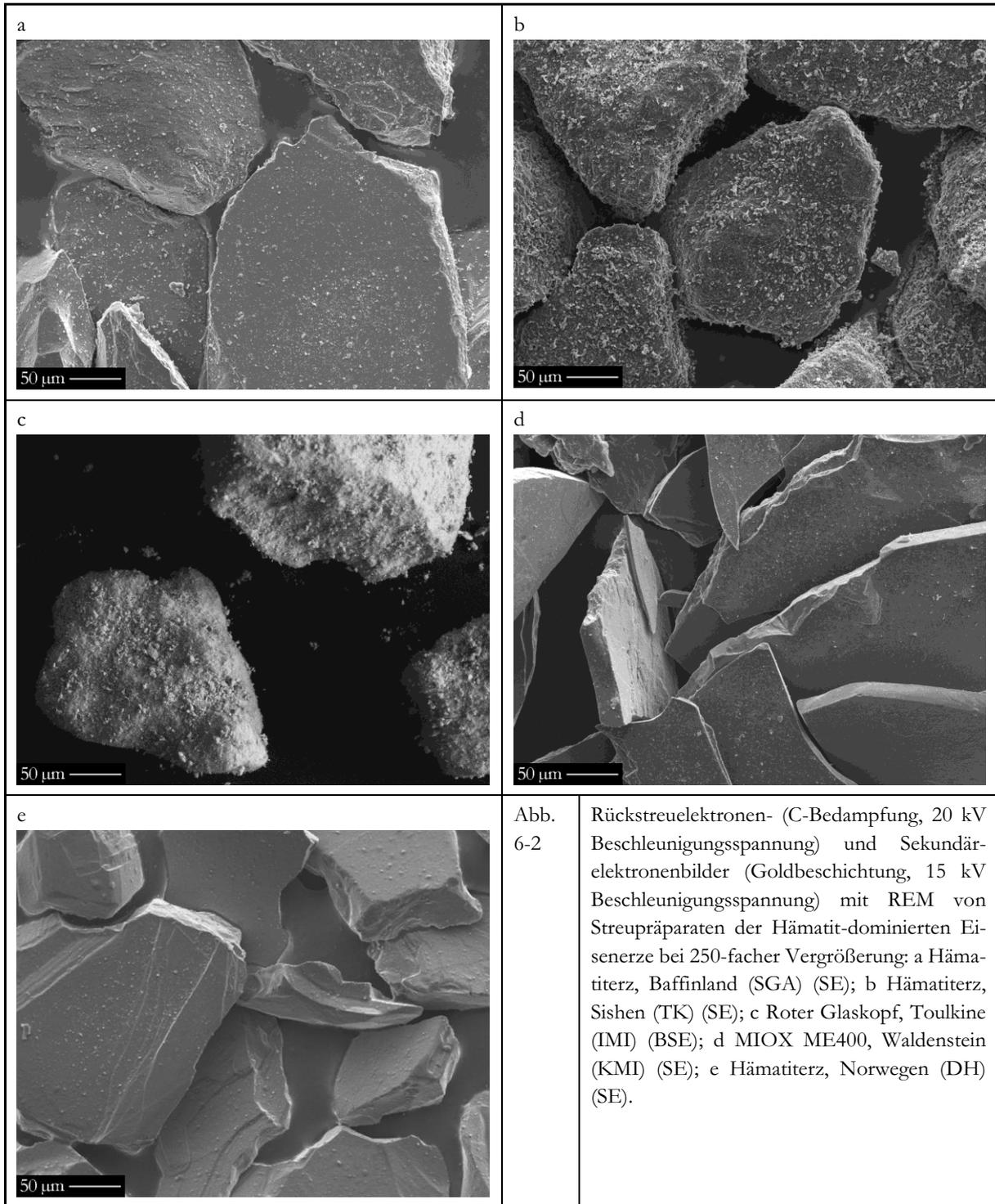
Alle Proben, der hier in Abb. 6-1 abgebildeten Magnetit-dominierten Eisenerze, zeigen deutliche Bearbeitungsspuren durch den Mahlvorgang bei der Probenaufbereitung im Labor oder zuvor schon beim Lieferanten (s. Kap. 6.5). Gemeinsam ist diesen Proben auch der muschelige Bruch und die undeutliche Spaltbarkeit der Körner. Diese lagern zudem Partikel im μm - und sub- μm -Bereich an, die von der Probenaufbereitung stammen und aus dem jeweiligen Probenmaterial bestehen. Die Partikel liegen in ihrer Hauptmasse in dem gewünschten Korngrößenbereich zwischen ca. 125 und 250 μm vor. Einige Partikel besitzen eine größere Längserstreckung als 250 μm , da die Sphärität der Körner (Ähnlichkeit der Kornform mit einer Kugel) oftmals sehr gering ist und die Maschenweite des gröberen der beiden verwendeten Siebe von 250 μm diese Körner ungehindert passieren lässt. Auch die Rundheit (Abrundung der Kornkanten) ist generell sehr gering. Risse und Poren sind auch bei höheren Vergrößerungen nicht als solche zu erkennen. Abb. 6-1 b, Magnetiterz, Thạch Khê (SGA) und d, Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK) zeigen deutlich weniger Körner mit einem Korndurchmesser unterhalb von 125 μm als Abb. 6-1 a und c.



6.9.1.2 Aufbereitete Rohproben der Hämatit-dominierten Eisenerze im Streupräparat

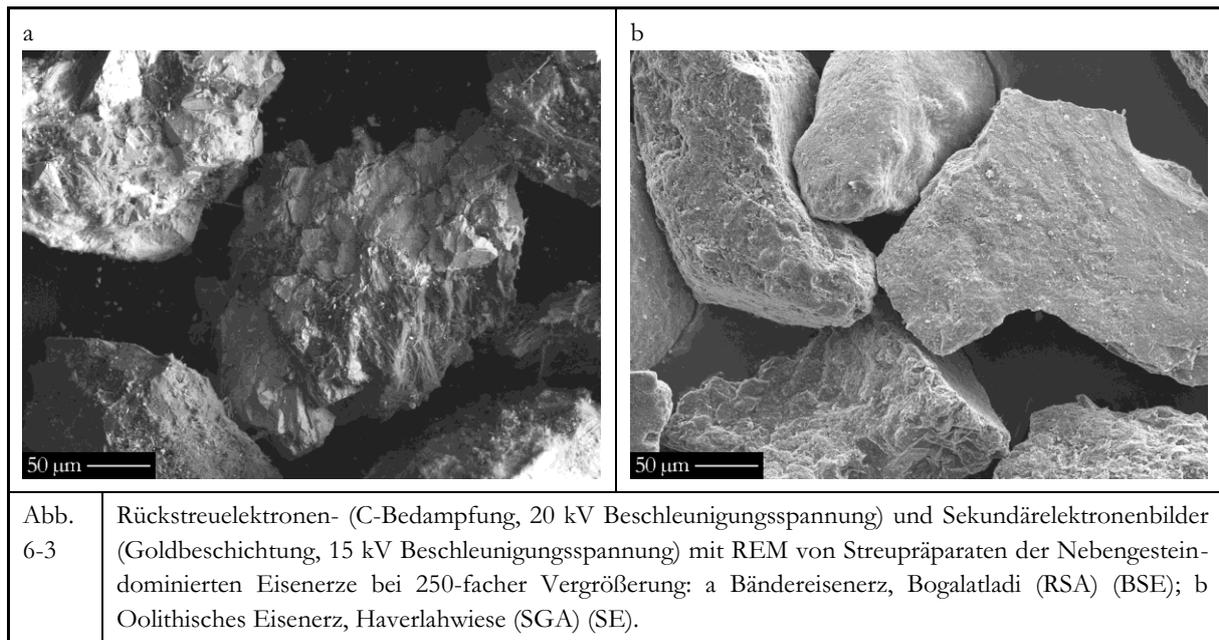
Die Proben in Abb. 6-2 der Hämatit-dominierten Eisenerze unterscheiden sich teilweise stark in ihrer Form voneinander, da sie tafelig sind (Abb. 6-2 a, Hämatitierz, Baffinland (SGA), Abb. 6-2 d, MIOX ME400, Waldenstein (KMI) und Abb. 6-2 e, Hämatitierz, Norwegen (DH)) oder eine höhere Sphärizität besitzen (Abb. 6-2 b, Hämatitierz, Sishen (TK) und Abb. 6-2 c, Roter Glaskopf, Toulkine (IMI)). Schwach muscheliger Bruch ist in Abb. 6-2 a, d und e erkennbar, unebener Bruch in Abb. 6-2 b und c. Eine Spaltbarkeit liegt nicht vor. Bearbeitungsspuren sind auch bei all diesen Proben deutlich zu erkennen. Auch lagern den Körnern Partikel im μm - und $\text{sub-}\mu\text{m}$ -Bereich auf, was bei Hämatitierz, Sishen (TK) und Roter Glaskopf, Toulkine (IMI) besonders stark ausgeprägt ist (s. o.). Hierbei handelt es sich um Abrieb des Mahlguts. Die Partikel liegen in ihrer Hauptmasse in dem gewünschten Korngrößenbereich zwischen ca. 125 und 250 μm vor. Einige Partikel in Abb.

6-2 d, MIOX ME400, Waldenstein (KMI), besitzen eine größere Längserstreckung als $250\ \mu\text{m}$, da die Sphärizität der Körner durch die dünntafelige Ausbildung sehr gering ist. Auch die Rundheit ist generell sehr gering, bei Abb. 6-2 b, Hämatiterz, Sishen (TK) und Abb. 6-2 c, Roter Glaskopf, Toulkine (IMI) hingegen etwas höher. Risse und Poren sind auch bei höheren Vergrößerungen nicht als solche zu erkennen.



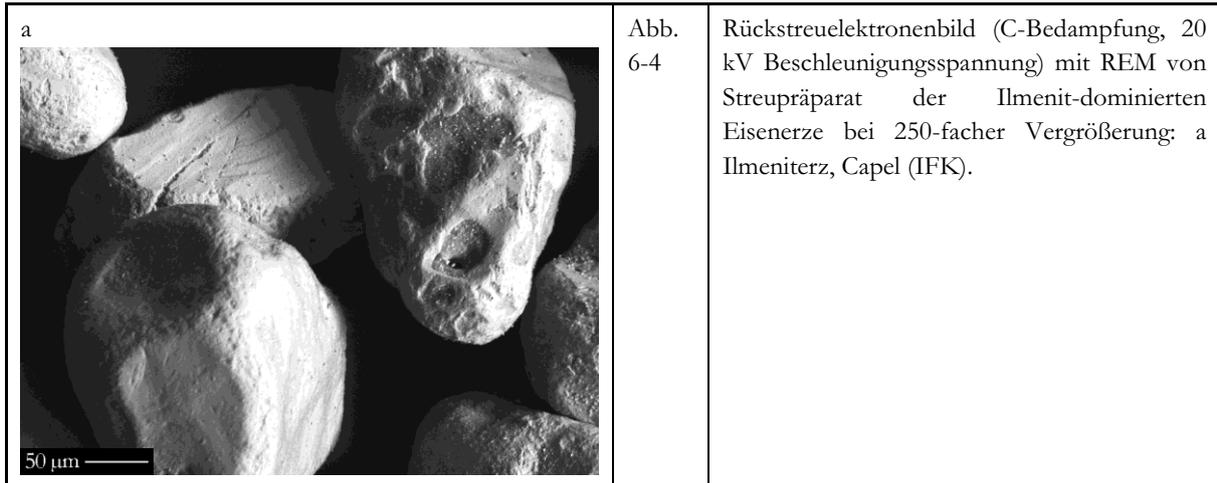
6.9.1.3 Aufbereitete Rohproben der Nebengestein-dominierten Eisenerze im Streupräparat

Abb. 6-3 zeigt Nebengestein-dominierte Eisenerze mit deutlichen Bearbeitungsspuren durch den Mahlvorgang bei der Probenaufbereitung im Labor oder zuvor schon beim Lieferanten (s. Kap. 6.5). Die Körner in Abb. 6-3 a, Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA), zeigen eine geringe Sphärizität und eine geringe Rundheit. Kristalle mit muscheligen Bruch sind dabei umgeben von faserigem Quarz. In Abb. 6-3 b, Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA), sind zerbrochene Ooide zu erkennen, weshalb Sphärizität und Rundheit von Korn zu Korn stark differieren. Die Partikel liegen in ihrer Hauptmasse in dem gewünschten Korngrößenbereich zwischen ca. 125 und 250 μm vor. Bei der Probe in Abb. 6-3 a sind jedoch bei der Aufbereitung relativ viele Körner mit großer Längserstreckung entstanden, was die Korngrößenverteilung zu Partikeln über 250 μm Durchmesser hin etwas verschiebt. Risse sind besonders in Abb. 6-3 a zu erkennen, Poren in Abb. 6-3 b, wo nur wenige Risse zu sehen sind.



6.9.1.4 Aufbereitete Rohproben der Ilmenit-dominierten Eisenerze im Streupräparat

Abb. 6-4 zeigt die Probe Ilmeniterz, Capel (IFK). Bearbeitungsspuren sind bei einigen Körnern am muscheligen Bruch zu erkennen. Eine Spaltbarkeit liegt nicht vor. Von Seiten der Rundheit liegen alle Körner in einem hohen Bereich, was belegt, dass es sich bei der Probe um einen sogenannten Ilmenitsand handelt. Die Sphärizität differiert stark. Die Partikel liegen in ihrer Hauptmasse in dem gewünschten Korngrößenbereich zwischen ca. 125 und 250 μm vor. Risse sind vereinzelt vorhanden, Poren sind nicht zu erkennen.



6.9.2 Ergebnisse der Auflicht- und Rasterelektronenmikroskopie und der EDS-Messungen mittels Elektronenstrahlmikrosonde am Dickschliff verglichen mit den quantifizierten Mineralphasenverhältnissen aus der RIR-Methode mittels XRD

Abb. 6-5 zeigt die Magnetit-dominierten Eisenerze, Abb. 6-6 die Hämatit-dominierten Eisenerze, Abb. 6-7 die Nebengestein-dominierten Eisenerze und Abb. 6-8 die Ilmenit-dominierten Eisenerze, die in der Hauptstudie weiter untersucht werden sollen nach deren Aufbereitung im Dickschliff unter Auflicht mit einfach polarisiertem Licht (Kennung „a“) gemäß Kapitel 5.1.5.6 und in der Vergrößerung im Rückstreuelektronenbild mittels REM (Kennung „b“) gemäß Kapitel 5.1.5.7. Zusätzlich wurden EDS-Analysen mit der EMS durchgeführt (s. Kap. 5.1.5.8). Die roten Markierungen in den Rückstreuelektronenbildern bezeichnen dabei Regionen, in denen EDS-Messungen durchgeführt worden sind, die gemäß den bildgebenden Methoden identisch aufgebaut sein sollten. Die Komplettübersicht der EDS-Messergebnisse ist im Anhang A in den Tab. 0-6 und Tab. 0-7 zusammengestellt. Diese sind getrennt nach Ergebnissen unter Einbeziehung des gemessenen O₂-Gehaltes und dem von der Software errechneten. Standardmäßig werden Messungen mit dem softwareseitig errechneten O₂-Gehalt verwendet. Anhand der hier gewonnenen Erkenntnisse soll eine Verifizierung der mittels XRD quantifizierten Mineralphasengehalte (s. Kap. 6.7) durchgeführt werden.

6.9.2.1 Aufbereitete Rohproben der Magnetit-dominierten Eisenerze im Dickschliff

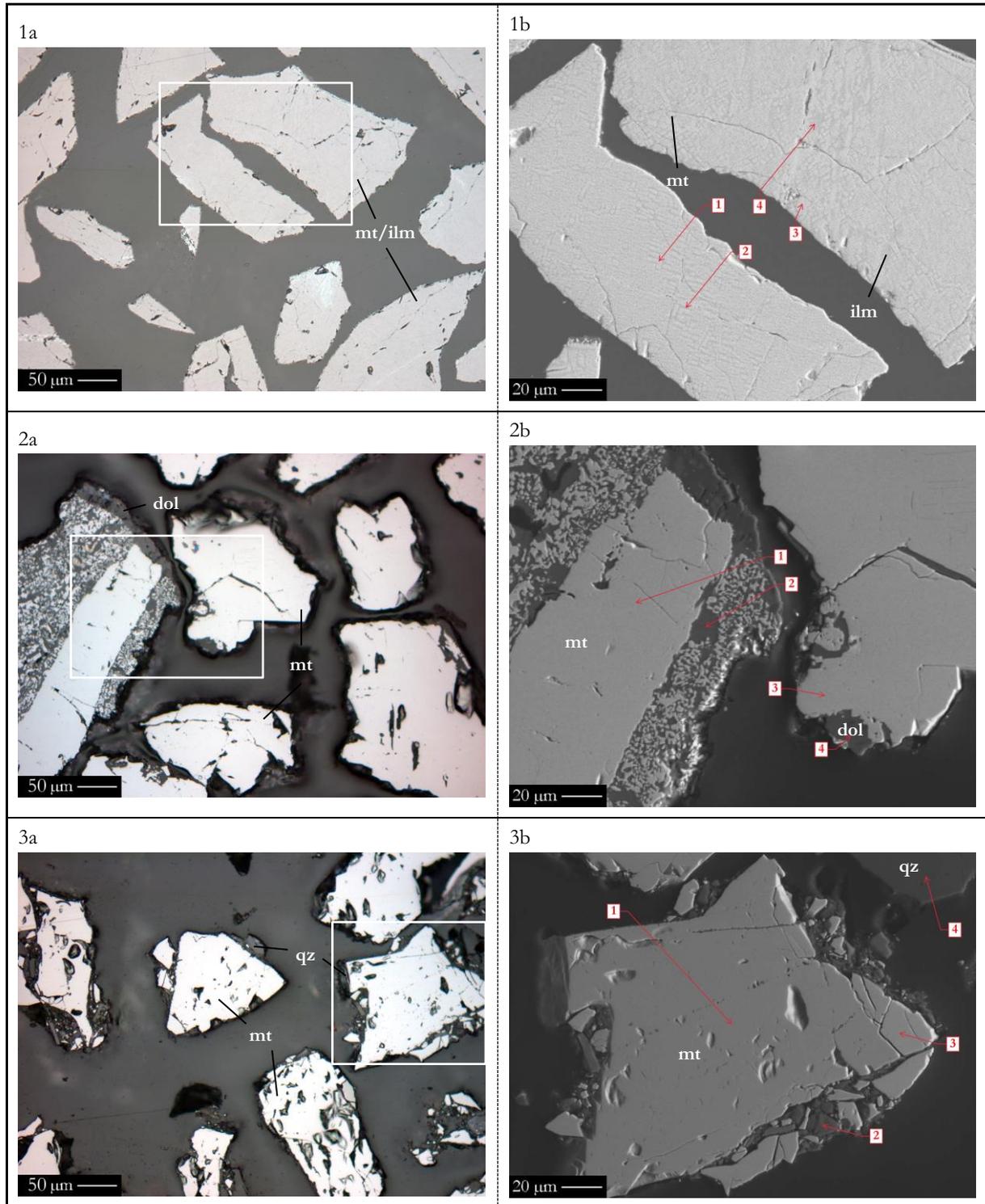
Das in Abb. 6-5 1a unter Auflicht abgebildete **Magnetiterz, Maphoha (RSA)** (aufbereitet) zeigt größtenteils homogen aufgebaute Körner mit Durchmessern von 50 bis 250 µm. Die Körner weisen, bedingt durch deren Aufbereitung, einen eckigen Querschnitt auf. Das Porenvolumen ist gering, es treten jedoch, ebenso durch die Aufbereitung bedingt, vereinzelt Risse auf, die sich teilweise

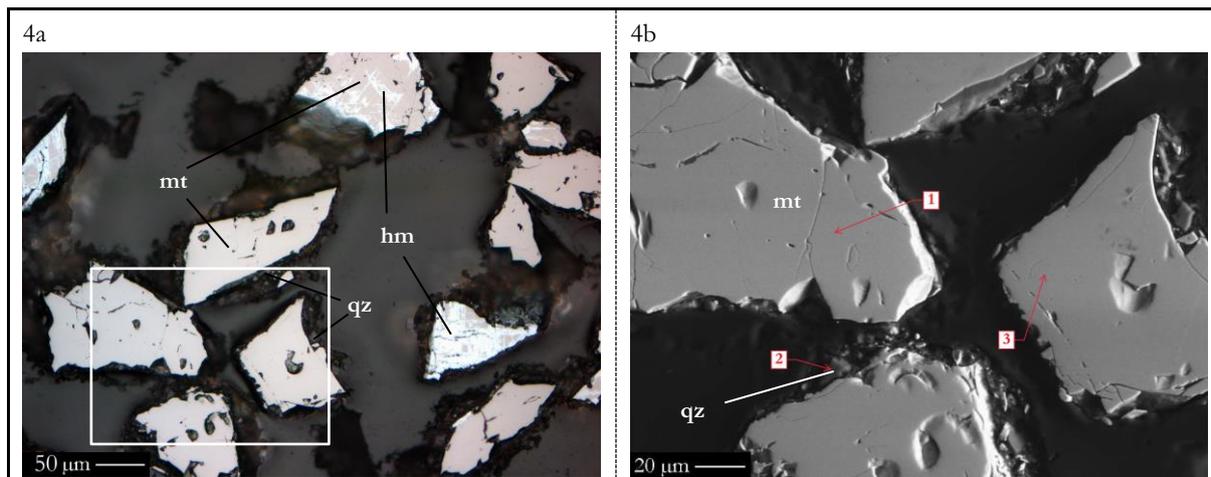
durch ein ganzes Korn erstrecken. In Abb. 6-5 1b sind aufgrund des Elementkontrasts im Rückstreuungsbild zwei Phasen voneinander zu unterscheiden. Die EDS-Daten in Tab. 6-11 zeigen eine zwischen der helleren Phase befindliche, in dunklerem grau eine Art gitterbildende Phase mit Ti-Gehalten zwischen 14,5 und 15,6 Gew.-% (Messpunkte Nr. 2 und 4) und Fe-Gehalten zwischen 46,2 und 46,7 Gew.-% (Messpunkte Nr. 2 und 4). Die hellere Phase liefert niedrigere Ti-Gehalte zwischen 6,04 und 6,83 Gew.-% (Messpunkte Nr. 1 und 3), aber höhere Fe-Gehalte zwischen 59,3 und 60,8 Gew.-% (Messpunkte Nr. 1 und 3). Es liegt eine Entmischung vor. Die Al-Gehalte fallen bei der helleren Phase mit 0,95 bis 1,34 Gew.-% niedriger aus als bei der dunkleren mit 2,32 bis 3,31 Gew.-%. Bei den Mg-Gehalten verhält sich dies umgekehrt. Die Messwerte deuten folglich auf im Rückstreuungsbild hell erscheinenden Magnetit mit einem signifikanten Ti-Gehalt hin, der von Ilmenit umgeben wird. Die mittels XRD quantifizierten Mineralphasengehalte (s. Tab. 6-6) werden hierdurch belegt.

Abb. 6-5 2a zeigt die Probe **Magnetiterz, Thạch Khê (SGA)** (aufbereitet) unter Auflicht. Die abgebildeten Körner sind, mit Ausnahme des Korns am linken Bildrand, homogen und kompakt aufgebaut. Die Körner weisen, wie die der zuvor besprochenen Probe, bedingt durch die Aufbereitung, einen eckigen Querschnitt auf. Das besagte Korn am linken Bildrand besteht im Kern aus einem großen Magnetitkristall, der von Dolomit umgeben wird, der wiederum feinkörnige Magnetitkristalle im μm -Maßstab enthält. Die restlichen Körner bestehen aus Magnetit und an einigen Stellen aus Dolomit und haben Korndurchmesser zwischen ca. 50 und 250 μm . Die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie (s. Tab. 6-6) lassen sich somit verifizieren, ebenso die ermittelten Mineralphasenverhältnisse. Einige Poren mit Durchmessern von bis zu 50 μm innerhalb der Magnetitkörner treten auf, Risse hingegen sind mit Dolomit verfüllt. In Abb. 6-5 2 b, Probe Magnetiterz, Thạch Khê (SGA), ist der Elementkontrast zwischen Magnetit und Dolomit sehr deutlich und lässt keine weiteren Minerale erkennen. Die EDS-Messungen (s. Tab. 6-11) bestätigen das Ergebnis. An den Messpunkten 1 und 3 liegt mit Gehalten zwischen 68,0 und 68,3 Gew.-% Fe, 1,37 bis 1,48 Gew.-% Mg und 30,3 Gew.-% O_2 Magnetit vor, an den Messpunkten 2 und 4 mit 37,6 bis 37,8 Gew.-% Ca und 23,5 bis 25,8 Gew.-% Mg Dolomit, wobei der exakte C-Gehalt mit EDS nicht ermittelt werden kann, weshalb sich die gemessenen von den Realwerten unterscheiden. Das Vorhandensein eines signifikanten C-Gehalts kann hingegen anhand des ggü. anderen Messungen deutlich erhöhten Kohlenstoffpeaks bestätigt werden.

Das aufbereitete **Magnetiterz, Afrika (DH)**, in Abb. 6-5 3a unter Auflicht abgebildet, besteht aus Magnetit und Quarz, wobei Magnetit deutlich überwiegt, was die Ergebnisse der Quantifizierung mittels XRD (s. Tab. 6-6) bestätigt. Die Körner weisen einen eckigen Querschnitt auf. Quarz tritt

an den Kornrändern von Magnetit auf. Am rechten Bildrand ist ein Aggregat aus Quarz und Magnetit zu sehen, welches aus Bestandteilen besteht, die unter 50 μm liegen, insgesamt betrachtet, jedoch darüber. Der max. Korndurchmesser liegt bei ca. 250 μm . Es treten wenige Risse auf, jedoch Poren innerhalb des Magnetits. Zwischen Magnetit und Quarz kann im Rückstreuелеlektronenbild (Abb. 6-5 3b) leicht unterschieden werden; so ist rechts oben ein größeres Quarzkorn zu erkennen.



Legende:

dol = Dolomit, hm = Hämatit, ilm = Ilmenit, mt = Magnetit, qz = Quarz

Abb. 6-5 Die Abbildungen zeigen jeweils Objekte in Dickschliffen der aufbereiteten Magnetit-dominierten Eisenerze a unter dem Auflichtmikroskop mit einfach polarisiertem Licht, b Rückstreuelektronenbilder mit REM bei 500-facher Vergrößerung (20 kV Beschleunigungsspannung, C-Bedampfung), mit in roter Farbe markierten EDS-Messpunkten, der folgenden Proben: 1 Magnetiterz, Maphopha (RSA); 2 Magnetiterz, Thàch Khê (SGA); 3 Magnetiterz, Afrika (DH); 4 Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK). Die weißen Konturrahmen in den Abbildungen a begrenzen die vergrößerten Bildausschnitte in b.

Proben- bezeichnung	Mess- punkt Nr.	O	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Ti	Mn	Total	Anzahl
		(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	der Mess. (n)
Magnetiterz, Maphopha (RSA)	1	20,9	0,18	1,61	68,8	–	0,63	7,90	–	100	2
	2	22,3	–	4,00	54,2	–	1,67	17,1	0,74	100	2
	3	20,9	0,18	1,13	70,2	–	0,64	6,97	–	100	1
	4	21,1	–	2,85	55,3	–	1,74	18,4	0,59	100	2
Magnetiterz, Thàch Khê (SGA)	1	20,6	0,16	–	77,6	–	1,76	–	–	100	3
	2	47,6	0,38	0,17	1,68	29,5	20,7	–	0,22	100	4
	3	20,6	–	0,12	77,7	–	1,63	–	–	100	3
	4	47,0	2,31	1,03	1,60	29,8	19,3	–	–	100	4
Magnetiterz, Afrika (DH)	1	20,5	0,18	–	79,3	–	–	–	–	100	5
	2	46,3	52,9	–	0,78	–	–	–	–	100	2
	3	20,5	0,23	0,26	79,0	–	–	–	–	100	5
	4	46,7	52,5	–	0,78	–	–	–	–	100	4
Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK)	1	20,2	0,14	–	79,7	–	–	–	–	100	3
	2	46,7	52,0	–	1,18	–	–	–	–	100	1
	3	20,2	0,16	–	79,8	–	–	–	–	100	3

Tab. 6-10 EDS-Punktmessungen der aufbereiteten Magnetit-dominierten Eisenerze mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen).
Die Sauerstoffgehalte wurden gemessen.

Die EDS-Messungen (s. Tab. 6-11) zeigen an den Messpunkten 1 und 3 Fe-Gehalte zwischen 69,4 und 69,7 Gew.-% und O₂-Gehalte zwischen 30,1 und 30,2 Gew.-% und bestätigen das Ergebnis Magnetit, wie auch Quarz an den Messpunkten 2 und 4 mit jeweils 46,3 Gew.-% Si und 53,0 Gew.-% O₂.

Abb. 6-5 4a zeigt das aufbereitete **Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK)** unter Auflicht. Analog Abb. 6-5 3 kann Quarz an den Kornrändern auftreten. Die Körner bestehen hingegen aus Magnetit (bräunlich-grau), an einigen Stellen aber auch aus Hämatit (weiß, mit typischer Verzwilligung). Die Körner weisen einen eckigen Querschnitt auf. Die Korndurchmesser liegen zwischen ca. 50 und 200 μm . Poren liegen in einigen Magnetitkörnern vor, wie auch Risse. Abb. 6-5 4b zeigt die Probe im Rückstreuelektronenbild. Der Elementkontrast lässt jedoch keine Unterscheidung zwischen Magnetit und Hämatit zu, jedoch zum ebenso vorhandenen Mineral Quarz. Mit Fe-Gehalten zwischen 79,7 und 79,8 Gew.-% und O₂-Gehalten bei 20,2 Gew.-% an den Messpunkten 1 und 3 in den EDS-Messungen (s. Tab. 6-10 mit gemessenen O₂-Gehalten) kann Magnetit bestätigt werden, wie auch Quarz am Messpunkt 2 mit 46,0 Gew.-% Si und 52,9 Gew.-% O₂. Das Mineralphasenverhältnis der mittels Elementaranalyse korrigierten XRD-Analysen (s. Tab. 6-6) lässt sich somit verifizieren.

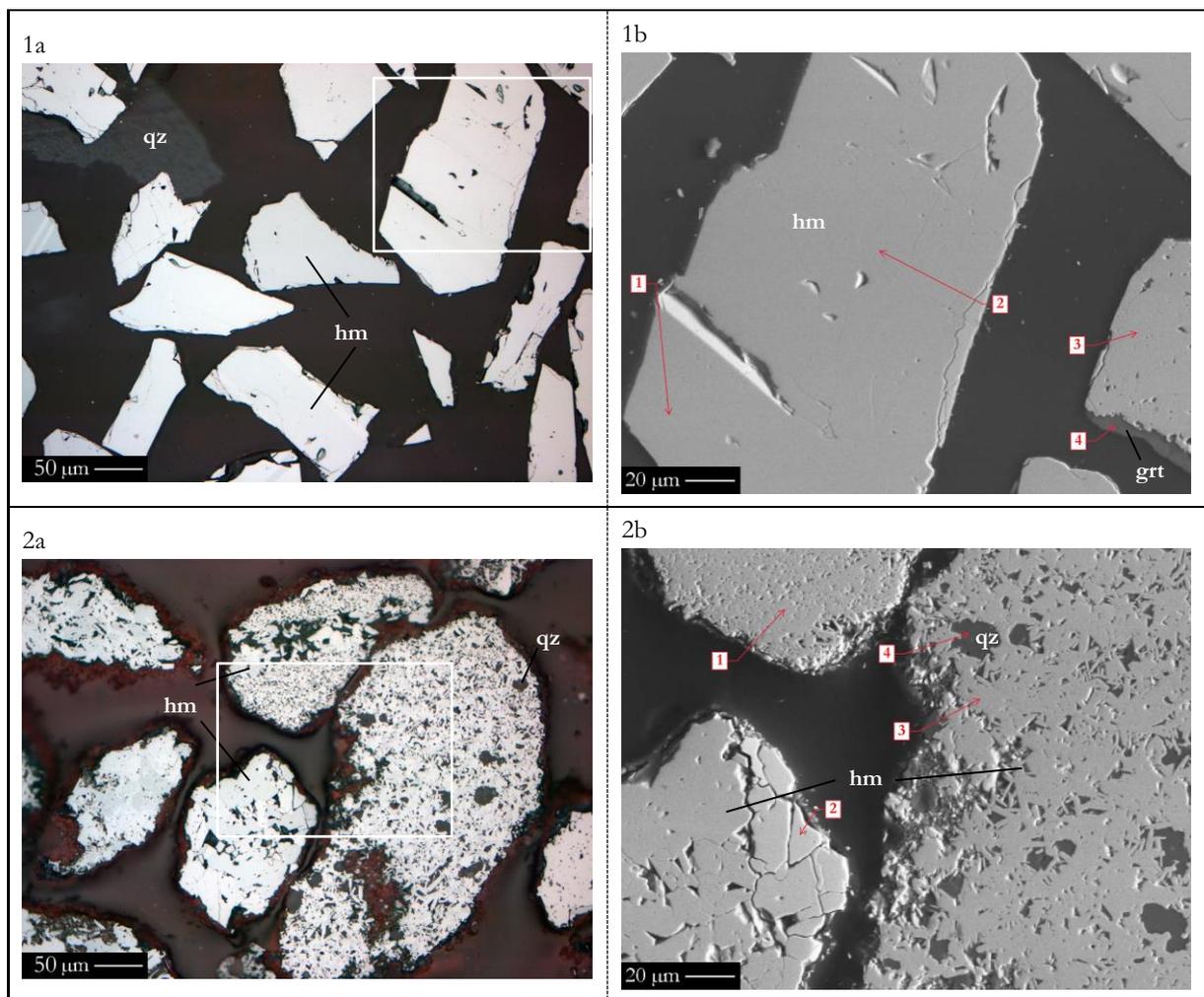
Probenbezeichnung	Messpunkt Nr.	O (*)	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Ti	Mn	Total	Anzahl der Mess. (n)
		(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	
Magnetiterz, Maphopha (RSA)	1	31,8	0,15	1,34	59,4	–	0,52	6,83	–	100	2
	2	33,7	–	3,31	46,3	–	1,37	14,6	0,63	100	2
	3	31,5	0,15	0,95	60,8	–	0,53	6,04	–	100	1
	4	33,6	–	2,32	46,6	–	1,41	15,6	0,50	100	2
Magnetiterz, Thàch Khê (SGA)	1	30,3	0,14	–	68,1	–	1,48	–	–	100	3
	2	33,6	0,49	0,23	2,15	37,8	25,8	–	0,29	100	4
	3	30,3	–	0,10	68,3	–	1,37	–	–	100	3
	4	34,2	2,75	1,22	1,98	37,6	23,5	–	–	100	4
Magnetiterz, Afrika (DH)	1	30,1	0,15	–	69,7	–	–	–	–	100	5
	2	53,0	46,3	–	0,67	–	–	–	–	100	2
	3	30,2	0,20	0,22	69,4	–	–	–	–	100	5
	4	53,0	46,3	–	0,67	–	–	–	–	100	4
Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK)	1	30,1	0,12	–	69,8	–	–	–	–	100	3
	2	52,9	46,0	–	1,03	–	–	–	–	100	1
	3	30,1	0,13	–	69,9	–	–	–	–	100	3

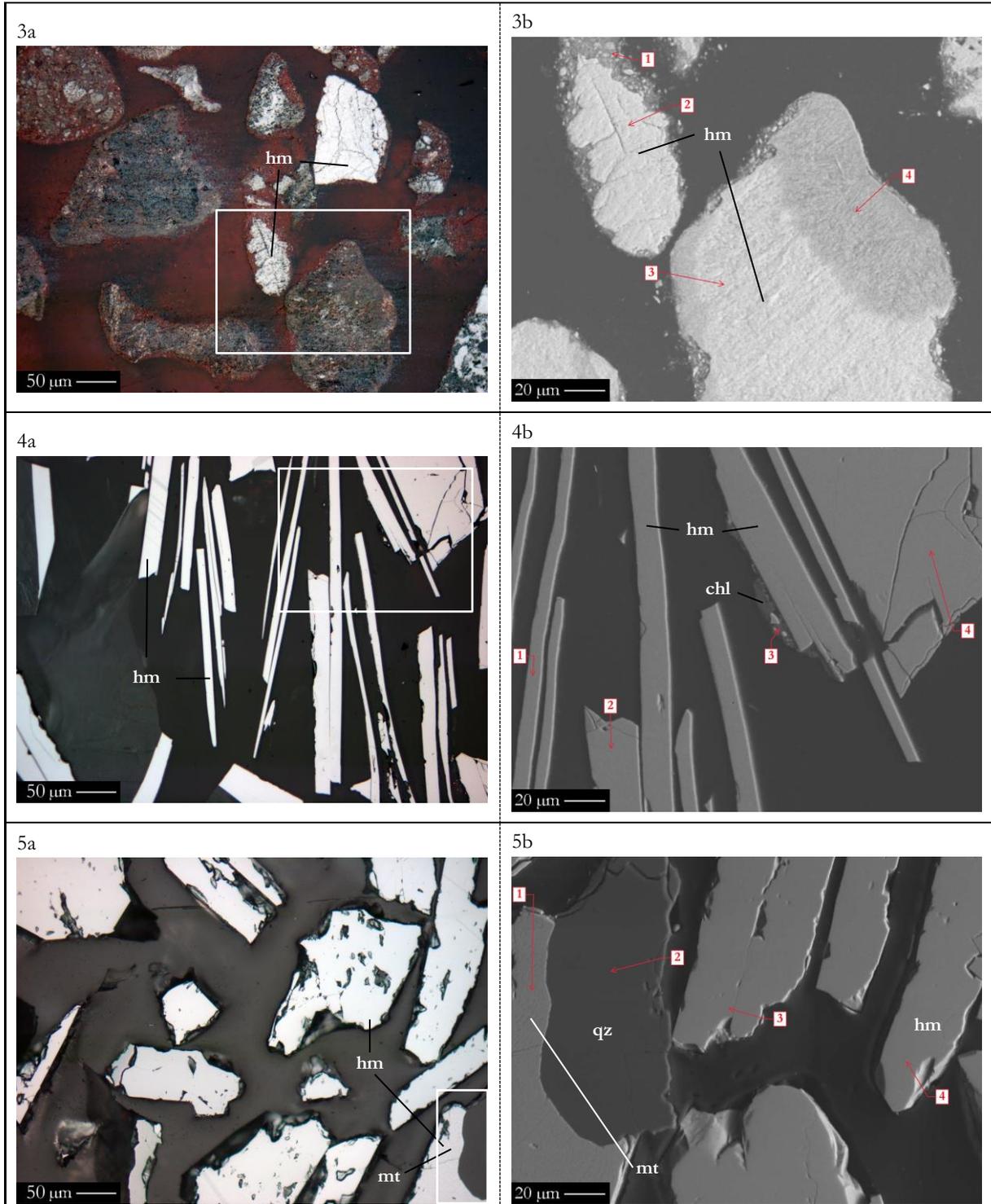
Tab. 6-11 EDS-Punktmessungen der aufbereiteten Magnetit-dominierten Eisenerze mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen).
O (*): Die Sauerstoffgehalte wurden softwareseitig errechnet.

6.9.2.2 Aufbereitete Rohproben der Hämatit-dominierten Eisenerze im Dickschliff

Abb. 6-6 1a zeigt die Probe **Hämatiterz, Baffinland (SGA)** (aufbereitet) unter Auflicht. Diese besteht aus Hämatitkörnern mit wenigen Poren und Rissen. Quarz konnte an anderer Stelle auch als Einzelkorn oder wie im linken oberen Bildteil mit Hämatit verwachsen identifiziert werden. Die mittels XRD quantifizierten Mineralphasengehalte (s. Tab. 6-7) werden durch diese Beobachtungen bestätigt. Alle Körner weisen einen eckigen Querschnitt auf. Am linken Bildrand ist ein Korn mit den typischen Zwillinglamellen zu erkennen. Die Korndurchmesser liegen zwischen ca. 50

und 250 µm. Im Rückstreuelektronenbild (s. Abb. 6-6 1b) zeigt die Probe homogene Hämatitkörner und am unteren Randbereich des Kornes am rechten Bildrand in dunklerem grau Quarz. Quarz und Hämatit sind dabei nur selten miteinander verwachsen. Die mittels EDS gemessenen Fe-Gehalte liegen bei den Messpunkten 1 bis 3 (s. Tab. 6-13) zwischen 69,4 und 69,5 Gew.-%, die O₂-Gehalte bei 30,2 Gew.-%. Betrachtet man nicht die softwareseitig errechneten, sondern die Werte, bei denen die O₂-Gehalte gemessen wurden, liegen die Fe-Gehalte zwischen 77,5 und 77,9 Gew.-% (s. Tab. 6-12). Verglichen mit den Messwerten für Magnetit aus Tab. 6-10 liegen bei diesen die Fe-Gehalte um ca. 2 Gew.-% höher, was eine Unterscheidung in Hämatit und Magnetit zulässt. Somit lässt sich in der Probe Hämatiterz, Baffinland (SGA) Hämatit nachweisen. Messpunkt 4 liefert Werte von 18,4 Gew.-% Si, 11,2 Gew.-% Al, 11,9 Gew.-% Fe, 13,0 Gew.-% Mg und 44,8 Gew.-% O₂, was auf einen Granat der Almandin (Fe₃Al₂[SiO₄]₃) -Pyrop (Mg₃Al₂[SiO₄]₃) -Mischkristallreihe mit einem Fe-Mg-Verhältnis von ca. 1 zu 2 schließen lässt. Der Granat konnte an nur sehr wenigen Stellen identifiziert werden, was erklärt, dass dieser im Röntgenpulverdiffraktogramm nicht nachweisbar ist, da dessen Gehalt unterhalb der Nachweisgrenze von 5 % liegt.





Legende:

cal = Calcit, chl = Chlorit, grt = Granat, hm = Hämatit, mt = Magnetit, qz = Quarz

Abb. 6-6 Die Abbildungen zeigen jeweils Objekte in Dickschliffen der aufbereiteten Hämatit-dominierten Eisenerze a unter dem Auflichtmikroskop mit einfach polarisiertem Licht, b Rückstreuelektronenbilder mit REM bei 500-facher Vergrößerung (20 kV Beschleunigungsspannung, C-Bedampfung), mit in roter Farbe markierten EDS-Messpunkten, der folgenden Proben: 1 Hämatiterz, Baffinland (SGA); 2 Hämatiterz, Sishen (TK); 3 Roter Glaskopf, Toulkine (IMI); 4 MIOX ME400, Waldenstein (KMI); 5 Hämatiterz, Norwegen (DH). Die weißen Konturrahmen in den Abbildungen a begrenzen die vergrößerten Bildausschnitte in b.

In Abb. 6-6 2a ist die Probe **Hämatiterz, Sishen (TK)** (aufbereitet) unter Aufsicht zu sehen. Die Körner weisen im Gegensatz zur zuvor besprochenen Probe eine inhomogene Struktur auf. Sie sind aus vielen zusammengewachsenen Hämatitkristallen im niedrigen μm - bis ca. 50- μm -Bereich aufgebaut, in deren Zwischenräumen Quarz auftritt. Eine Abschätzung des Mineralphasenverhältnisses verifiziert die Ergebnisse der RIR-Methode (s. Tab. 6-7). Es sind nur noch wenige Hohlräume vorhanden. Die Körner weisen einen weitestgehend eckigen, tlw. auch leicht gerundeten, Querschnitt auf. Die Korndurchmesser liegen zwischen ca. 100 und 350 μm . Abb. 6-6 2b zeigt im Rückstreuelektronenbild deutlich die Unterschiede zwischen Hämatit und Quarz im Elementkontrast. Risse durch die Aufbereitung sind im linken unteren Korn erkennbar. Zu sehen ist auch, dass viele kleine Quarzkörner im Hämatit eingeschlossen sind. EDS bestätigt mit Fe-Gehalten von 69,3 bis 69,6 Gew.-% und O_2 -Gehalten von 30,1 bis 30,3 Gew.-% (Messpunkte 1 bis 3) und 45,8 Gew.-% Si und 52,8 Gew.-% O_2 (Messpunkt 4) Hämatit und Quarz (s. Tab. 6-13). Die niedrigeren Fe-Gehalte, vgl. mit identifiziertem Magnetit, bei gemessenen O_2 -Gehalten in den Messpunkten 1 bis 3 (s. Tab. 6-12) belegen die Vermutung, dass Hämatit vorliegt.

Abb. 6-6 3a, **Roter Glaskopf, Toulkine (IMI)** (aufbereitet), unterscheidet sich deutlich von den bislang vorgestellten zwei Hämatit-dominierten Eisenerzen. Nur wenige Körner sind unter Aufsicht direkt dem Mineral Hämatit (hellgrau mit hohem Reflexionsvermögen) zuzuordnen. Die Mehrzahl der Körner zeigt hingegen dunklere Farbtöne und geringes Reflexionsvermögen. Mineralphasen sind aufgrund der Feinkörnigkeit dieser Körner nicht zu bestimmen. Die Körner weisen gerundete und eckige Querschnitte auf. Die Korndurchmesser liegen zwischen ca. 100 und 250 μm . In Abb. 6-6 3b wird im Rückstreuelektronenbild hingegen bei allen Körnern die für den Roten Glaskopf typische faserige Struktur klar erkennbar. Die EDS-Analyse (s. Tab. 6-13) ergab zudem für die Messpunkte 1 bis 4 vergleichbare Werte mit Fe-Gehalten zwischen 66,0 und 67,9 Gew.-%, O_2 -Gehalten zwischen 30,7 und 31,2 Gew.-%, Si-Gehalten zwischen 1,05 und 1,72 Gew.-% und Al-Gehalten zwischen 0,3 und 0,92 Gew.-%. Auch geringe Ca-Gehalte konnten ermittelt werden (ca. 0,2 Gew.-%). Das Messergebnis deutet auf Hämatit hin, was sich mit Hinzunahme der Fe-Gehalte aus Tab. 6-12 bestätigen lässt. Hämatit enthält fein verteilt Quarz, aber auch Carbonate. Calcit mit einem geringen Dolomit-Anteil ließ sich an anderer Stelle als Einzelkorn nachweisen (Messpunkt 5). Die Verifizierung der Mineralphasenverhältnisse, die mit der RIR-Methode ermittelt wurden (s. Tab. 6-7), gelingt zwar für die Hauptphase Hämatit, für die weiteren Mineralphasen (Quarz, Calcit und Dolomit) ist dies hingegen nicht zweifelsfrei möglich.

Bei der Probe **MIOX ME400, Waldenstein (KMI)** (aufbereitet), Abb. 6-6 4a, liegt dünnblättriger Hämatit vor. Die Partikel zeigen eckige Querschnitte mit einer sehr geringen Porosität, jedoch, wie am rechten oberen Rand erkennbar, sind Risse durch die Aufbereitung möglich. Der Hämatit zeigt unter Auflicht an einigen Stellen Zwillinglamellen. Die Korndurchmesser weisen aufgrund der Kristallform eine große Längserstreckung auf, die mehrere 100 µm umfassen kann. Das Rückstreu-elektronenbild in Abb. 6-6 4b belegt erneut die deutliche Unterscheidbarkeit der Hämatitleisten von anderen Mineralen. Die EDS-Messungen (s. Tab. 6-13) ergeben für die Messpunkte 1, 2 und 4 für Eisen Gehalte zwischen 69,2 und 70,0 Gew.-% und für O₂ Gehalte zwischen 30,0 und 30,3 Gew.-%, was unter Hinzunahme der Fe-Gehalte für die genannten Messpunkte aus Tab. 6-12 mit 78,0 bis 78,2 Gew.-% auf Hämatit hindeutet. In Messpunkt 3 wurde ein mit dem Hämatit verwachsenes Mineral mit folgender Zusammensetzung gemessen: 25,6 Gew.-% Si, 20,1 Gew.-% Al, 3,78 Gew.-% Fe, 0,52 Gew.-% Mg und 0,50 Gew.-% Ca und 49,3 Gew.-% O₂. Dies lässt auf ein Al-reiches Mitglied der Chloritgruppe ((Mg,Fe,Al)₆(Si,Al)₄O₁₀(OH)₈) schließen. Quarz ist an anderer Stelle des Präparats, verwachsen mit Hämatit, vereinzelt nachweisbar (Messpunkt 5). Die mittels Elementaranalyse korrigierten Daten der in der RIR-Methode ermittelten Mineralphasenverhältnisse (s. Tab. 6-7) zeigen für Quarz mit 2 Gew.-% folglich einen im Dickschliff nachvollziehbaren Wert. Calcit konnte hingegen nicht zweifelsfrei identifiziert werden.

Proben-bezeichnung	Mess-punkt Nr.	O	Si	Al	Fe	Ca	K	Mg	Ti	P	Total (Gew.-%)	Anzahl der Mess. (n)
		(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)		
Hämatiterz, Baffinland (SGA)	1	21,7	0,20	0,28	77,9	–	–	–	–	–	100	3
	2	21,9	0,13	0,29	77,7	–	–	–	–	–	100	3
	3	22,1	0,19	0,17	77,5	–	–	0,12	–	–	100	4
	4	37,5	21,1	12,7	13,4	0,43	0,44	14,5	–	–	100	3
Hämatiterz, Sishen (TK)	1	22,2	0,37	–	77,4	–	–	–	–	–	100	3
	2	22,6	0,29	0,22	77,0	–	–	–	–	–	100	4
	3	22,2	0,34	–	77,4	–	–	–	–	–	100	3
	4	46,7	51,6	–	1,61	–	–	–	–	–	100	1
Roter Glaskopf, Toulkine (IMI)	1	21,7	1,95	0,95	75,0	0,21	–	–	–	–	100	2
	2	22,8	1,20	0,35	75,5	–	–	–	–	–	100	3
	3	22,1	1,69	0,75	75,2	0,20	–	0,13	–	–	100	3
	4	20,4	2,06	1,10	76,2	0,23	–	–	–	–	100	4
	5	44,4	–	–	0,95	53,8	–	0,83	–	–	100	2
MIOX ME400, Waldenstein (KMI)	1	21,9	–	–	78,1	–	–	–	–	–	100	3
	2	21,0	0,19	–	78,2	–	–	–	0,61	–	100	3
	3	42,1	29,5	22,6	4,34	0,58	0,30	0,58	–	0,19	100	3
	4	22,0	0,16	–	78,0	–	–	–	–	–	100	4
	5	46,6	52,8	–	0,57	–	–	–	–	–	100	2
	6	39,3	35,4	–	5,74	–	–	19,4	–	–	100	2
Hämatiterz, Norwegen (DH)	1	22,8	0,18	–	68,2	–	–	–	8,90	–	100	5
	2	46,3	53,0	–	0,67	–	–	–	–	–	100	2
	3	21,7	0,15	0,19	77,8	–	–	–	0,18	–	100	5
	4	21,7	0,20	0,20	77,8	–	–	–	0,22	–	100	5

Tab. 6-12 EDS-Punktmessungen der aufbereiteten Hämatit-dominierten Eisenerze mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen).
Die Sauerstoffgehalte wurden gemessen.

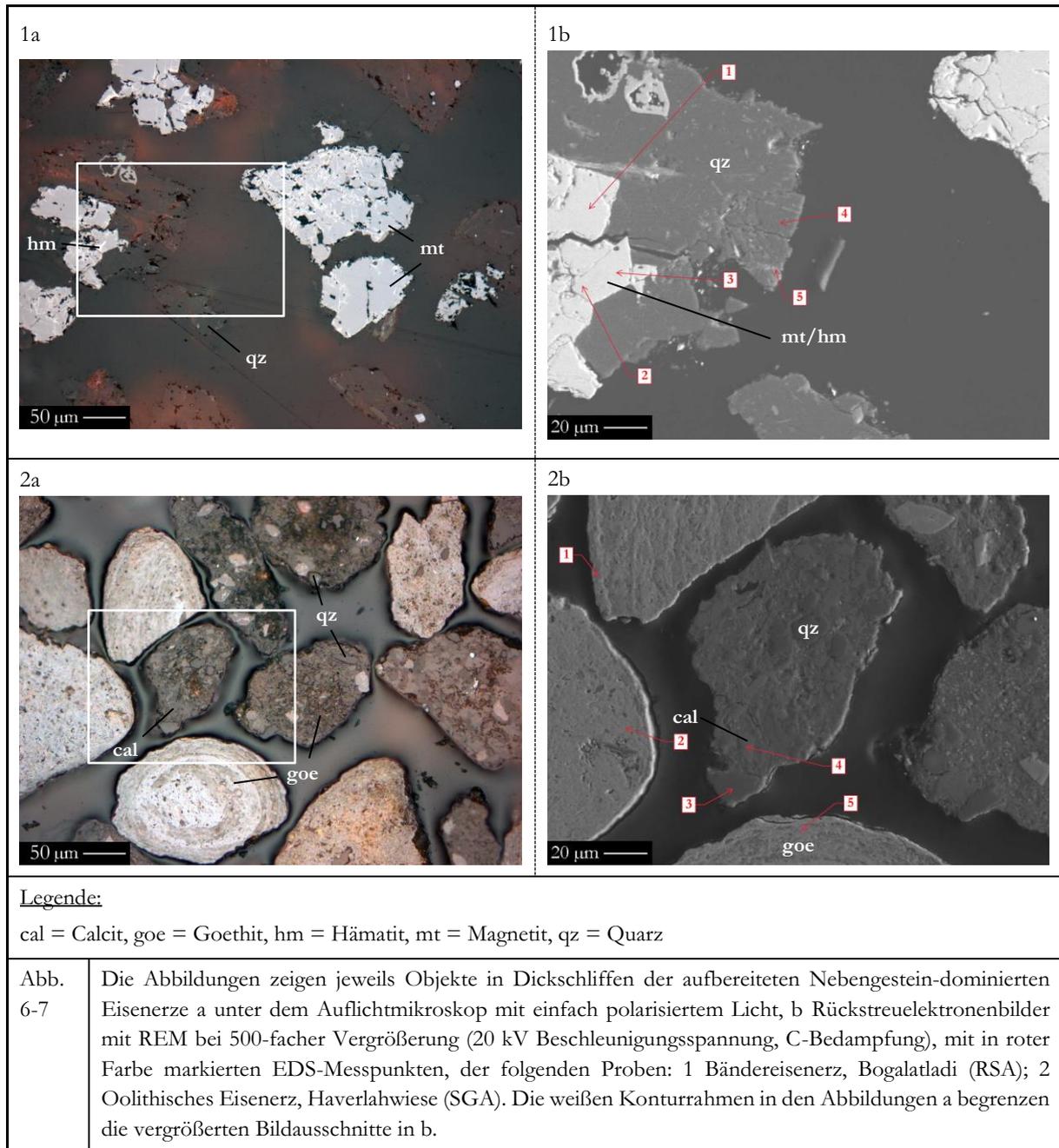
Abb. 6-6 5a, aufbereiteter **Hämatiterz, Norwegen (DH)**, ist ähnlich der Probe in Abb. 6-6 1a und besteht aus Hämatit-Körnern mit wenigen Rissen, aber Poren, die mehrere 10 µm groß sein können. Der Querschnitt der Körner ist eckig. Rechts unten im Bild ist Magnetit als dunklere Phase im helleren Hämatit erkennbar. Eine Unterscheidung von Hämatit und Magnetit ist ebenso im Rückstreuелеktronenbild (Abb. 6-6 5b) möglich, so liegt Magnetit im linken Korn, welches mit Quarz verwachsen ist, in Form von langgestreckten Linsen im µm-Bereich vor, was bereits nach Betrachtung von Abb. 6-6 5a vermutet wurde. Die EDS-Messungen bestätigen dies. So liegt im Messpunkt 1 (s. Tab. 6-13) Ti-reicher Magnetit (dunkles grau) mit folgender Zusammensetzung vor: 60,5 Gew.-% Fe, 7,9 Gew.-% Ti und 31,4 Gew.-% O₂, bzw. bei gemessenen O₂-Gehalten 68,2 Gew.-% Fe, 8,9 Gew.-% Ti und 22,8 Gew.-% O₂. Dieser wird von Hämatit analog den Messpunkten 3 und 4 umgeben. Hier liegen Fe-Gehalte von 69,4 und 69,5 Gew.-% und O₂-Gehalte von 30,2 Gew.-% vor, bzw. Fe-Gehalte von 77,8 Gew.-% und O₂-Gehalte von 21,7 Gew.-% bei gemessenem O₂-Gehalt. Messpunkt 2 zeigt ein großes mit Hämatit verwachsenes Quarzkorn. Die mittels XRD quantifizierten Mineralphasengehalte (s. Tab. 6-7) erscheinen für Hämatit, Magnetit und Quarz korrekt, Biotit konnte indes nicht festgestellt werden.

Probenbezeichnung	Messpunkt Nr.	O (*)	Si	Al	Fe	Ca	K	Mg	Ti	P	Total (Gew.-%)	Anzahl der Mess. (n)
		(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)		
Hämatiterz, Baffinland (SGA)	1	30,2	0,17	0,24	69,5	–	–	–	–	–	100	3
	2	30,2	0,12	0,25	69,5	–	–	–	–	–	100	3
	3	30,2	0,17	0,15	69,4	–	–	0,11	–	–	100	4
	4	44,8	18,4	11,2	11,9	0,37	0,39	13,0	–	–	100	3
Hämatiterz, Sishen (TK)	1	30,2	0,32	–	69,4	–	–	–	–	–	100	3
	2	30,2	0,25	0,19	69,5	–	–	–	–	–	100	4
	3	30,2	0,30	–	69,5	–	–	–	–	–	100	3
	4	52,8	45,8	–	1,41	–	–	–	–	–	100	1
Roter Glaskopf, Toulkine (IMI)	1	31,1	1,67	0,81	66,1	0,18	–	–	–	–	100	2
	2	30,7	1,05	0,30	67,9	–	–	–	–	–	100	3
	3	31,0	1,46	0,64	66,7	0,17	–	0,11	–	–	100	3
	4	31,2	1,72	0,92	66,0	0,20	–	–	–	–	100	4
	5	28,8	–	–	1,22	69,0	–	1,06	–	–	100	2
MIOX ME400, Waldenstein (KMI)	1	30,1	–	–	69,9	–	–	–	–	–	100	3
	2	30,2	0,16	–	69,1	–	–	–	0,54	–	100	3
	3	49,3	25,6	20,1	3,78	0,50	0,26	0,52	–	0,16	100	3
	4	30,1	0,14	–	69,9	–	–	–	–	–	100	4
	5	53,1	46,4	–	0,49	–	–	–	–	–	100	2
	6	47,7	30,1	–	4,89	–	–	17,1	–	–	100	2
Hämatiterz, Norwegen (DH)	1	31,4	0,16	–	60,5	–	–	–	7,91	–	100	5
	2	53,1	46,4	–	0,58	–	–	–	–	–	100	2
	3	30,2	0,13	0,17	69,5	–	–	–	0,16	–	100	5
	4	30,2	0,18	0,17	69,4	–	–	–	0,19	–	100	5

Tab. 6-13 EDS-Punktmessungen der aufbereiteten Hämatit-dominierten Eisenerze mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen).

O (*): Die Sauerstoffgehalte wurden softwareseitig errechnet.

6.9.2.3 Aufbereitete Rohproben der Nebengestein-dominierten Eisenerze im Dickschliff



In Abb. 6-7 1a, Probe **Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA)** (aufbereitet), sind unter Auflicht Quarz- und Magnetitkörner (grau) erkennbar, wobei letztere mit Hämatit (hellgrau, mit typischer Verzwilligung) durchadert sind. Die Körner weisen einen eckigen Querschnitt auf. Die Korn-durchmesser reichen von ca. 100 bis 250 µm. Poren treten allein in den Magnetitkörnern auf, teilweise mit einer Ausdehnung von 50 µm. Risse wurden nicht beobachtet. Abb. 6-7 1b zeigt Quarz und Magnetit, bzw. Hämatit im Rückstreuelektronenbild. Die Eisenoxide lassen sich im Elementkontrast jedoch nicht voneinander unterscheiden. Die EDS-Messungen mit gemessenen O₂-Gehalten (s. Tab. 6-14) liefern hingegen unterscheidbare Werte für Magnetit und Hämatit. Messpunkt

1 zeigt Fe-Gehalte von 78,7 Gew.-% und O₂-Gehalte zwischen 20,5 und 20,7 Gew.-%. Im Messpunkt 2 wurden ca. 1 Gew.-% niedrigere Fe- und ca. 1 Gew.-% höhere O₂-Werte gemessen. Mit errechnetem O₂-Gehalt (s. Tab. 6-15) ist keine Unterscheidung von Magnetit im Messpunkt 1 und Hämatit im Messpunkt 2 möglich. Im Messpunkt 3 wurde Quarz gemessen, im Messpunkt 4 ein von Quarz umgebenes Eisenoxid. Die mit der RIR-Methode ermittelten und mittels Elementaranalyse korrigierten Mineralphasenverhältnisse (s. Tab. 6-8) lassen sich bestätigen.

Proben- bezeichnung	Mess- punkt Nr.	O	Si	Al	Fe	Ca	K	Mg	Ti	P	Total	Anzahl der Mess. (n)
		(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	
Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA)	1	20,6	0,58	–	78,6	–	–	0,19	–	–	100	3
	2	21,7	0,50	–	77,7	–	–	0,14	–	–	100	3
	3	20,8	0,45	–	78,7	–	–	0,20	–	–	100	5
	4	48,8	50,5	–	0,61	–	–	–	–	–	100	1
	5	25,5	12,9	0,27	58,0	0,27	–	2,69	–	0,29	100	4
Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA)	1	27,2	3,57	3,70	63,6	0,30	0,31	0,75	0,19	0,41	100	3
	2	29,2	3,57	3,78	61,2	0,29	0,38	0,78	0,40	0,46	100	3
	3	49,5	49,6	0,14	0,75	–	–	–	–	–	100	1
	4	46,6	0,24	0,16	2,92	49,5	0,10	0,23	–	–	100	2
	5	27,1	2,26	3,14	65,4	0,33	0,18	0,75	0,20	0,54	100	3

Tab. 6-14 EDS-Punktmessungen der aufbereiteten Nebengestein-dominierten Eisenerze mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen).
Die Sauerstoffgehalte wurden gemessen.

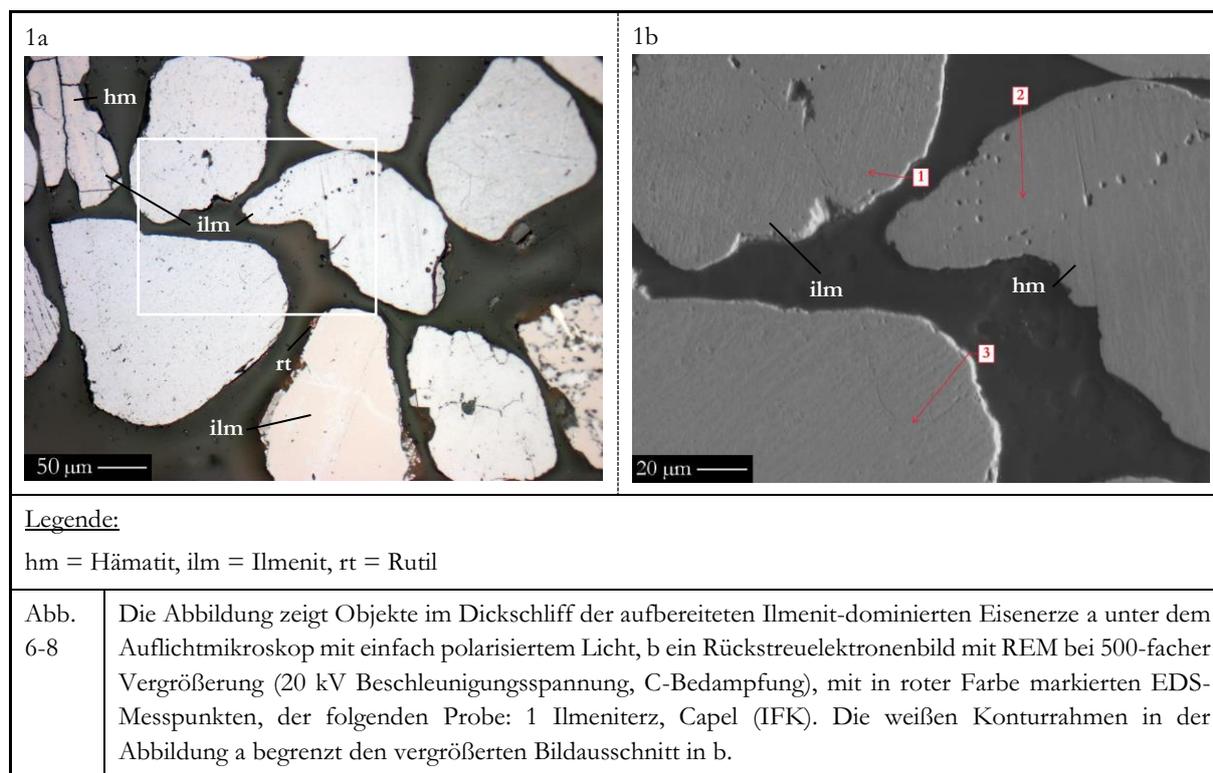
Abb. 6-7 2a zeigt die Probe **Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA)** (aufbereitet) unter Aufsicht. Es handelt sich dabei um vollständige gerundete und zerbrochene Ooide mit eckigen Querschnitten. Bei vielen Ooiden ist der typische Lagenbau gut erkennbar, andere wirken hingegen so, als befänden sich Quarzpartikel mit Durchmessern bis zu ca. 40 µm in einer feinkörnigen Matrix, die keinen Lagenbau erkennen lässt. Die Ooide bestehen aus Goethit und Calcit. Die Korn-durchmesser reichen von ca. 100 bis 250 µm. Risse waren nicht zu erkennen, Poren im unteren µm-Bereich hingegen schon. Auch in Abb. 6-7 2b lassen sich im Rückstreuelektronenbild Fe-reiche Bereiche anhand des Elementkontrasts erkennen. Hellere Bereiche deuten auf einen höheren Fe-Gehalt hin, was sich mit den Beobachtungen an Abb. 6-7 b deckt. Die Messungen mittels EDS (s. Tab. 6-15) ergeben in den Messpunkten 1, 2 und 5 Goethit mit 57,4 bis 60,6 Gew.-% Fe, 32,5 bis 33,3 Gew.-% O₂ und nicht näher zuzuordnenden Gehalten von Si (1,8 bis 3,5 Gew.-%) und Al (2,7 bis 3,6 Gew.-%). In Messpunkt 3 ist Quarz nachweisbar. In Messpunkt 4 ist Calcit identifizierbar, was zusätzlich ein signifikant erhöhter Kohlenstoffpeak im EDS-Spektrum bestätigt. Die mittels XRD quantifizierten und der Elementaranalyse korrigierten Mineralphasengehalte (s. Tab. 6-8) lassen sich für die Hauptphasen Goethit, Quarz und Calcit bestätigen. Chlorit und Siderit konnten zwar durch das Vorliegen von EDS-Mischanalysen aufgrund der Feinkörnigkeit der Probe nicht

direkt nachgewiesen werden, die Messungen von Magnesium, Aluminium und Silicium wie auch Eisen schließen beide Mineralphasen hingegen nicht aus.

Probenbezeichnung	Messpunkt Nr.	O (*)	Si	Al	Fe	Ca	K	Mg	Ti	P	Total	Anzahl der Mess. (n)
		(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	
Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA)	1	30,3	0,50	–	69,0	–	–	0,16	–	–	100	3
	2	30,3	0,43	–	69,2	–	–	0,12	–	–	100	3
	3	30,3	0,38	–	69,3	–	–	0,17	–	–	100	5
	4	53,1	46,3	–	0,55	–	–	–	–	–	100	1
	5	36,0	10,9	0,23	50,1	0,24	–	2,25	–	0,24	100	4
Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA)	1	33,1	3,24	3,35	58,6	0,27	0,29	0,67	0,18	0,37	100	3
	2	33,2	3,33	3,53	57,8	0,27	0,35	0,73	0,38	0,43	100	3
	3	53,0	46,2	0,13	0,69	–	–	–	–	–	100	1
	4	28,8	0,31	0,21	3,91	66,0	0,13	0,30	–	–	100	2
	5	32,4	2,07	2,87	60,7	0,31	0,17	0,68	0,18	0,49	100	3

Tab. 6-15 EDS-Punktmessungen der aufbereiteten Nebengestein-dominierten Eisenerze mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen).
O (*): Die Sauerstoffgehalte wurden softwareseitig errechnet.

6.9.2.4 Aufbereitete Rohproben der Ilmenit-dominierten Eisenerze im Dickschliff



In Abb. 6-8 1a ist die Probe **Ilmeniterz, Capel (IFK)** (aufbereitet) unter Auflicht zu sehen. Die Körner zeigen einen für Ilmenitsande typischen gerundeten, in einigen Fällen auch eckigen Querschnitt, und bestehen aus Ilmenit, der oftmals Entmischungslamellen aus Hämatit zeigt. Auch Rutil ließ sich am Kornrand nachweisen. Die qualitativen Ergebnisse der XRD (s. Tab. 6-9) lassen sich

somit verifizieren, ebenso die ermittelten Mineralphasenverhältnisse. Risse liegen vor, ebenso Poren bis zu einem Durchmesser von ca. 15 µm. Die Korndurchmesser reichen von ca. 100 bis 250 µm. Abb. 6-8 1b zeigt im Rückstreuелеktronenbild große Körner, bei welchen die Elementgehalte an den Messpunkten 1 bis 3 differieren (s. Tab. 6-17). Messpunkt 1 liefert einen Ti-Gehalt von 36,0 Gew.-%, Messpunkt 2 38,1 Gew.-% und Messpunkt 3 35,6 Gew.-%. Die Fe-Gehalte sind bei den Messpunkten 1 und 3 mit ca. 27 Gew.-% weitestgehend identisch, bei Messpunkt 2 liegt dieser mit 22,8 Gew.-% hingegen signifikant niedriger. Bei gemessenem O₂-Gehalt (s. Tab. 6-16) fallen die Ti-Gehalte mit 42,3, 44,7 und 41,9 Gew.-% bei den Messpunkten 1 bis 3 und ebenso die Fe-Gehalte mit 31,8, 26,9 und 31,2 Gew.-% vglw. höher aus, die O₂-Gehalte hingegen vglw. niedriger.

Probenbezeichnung	Messpunkt Nr.	O	Si	Al	Fe	Ti	Mn	Total	Anzahl der Mess. (n)
		(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	
Ilmeniterz, Capel (IFK)	1	24,9	0,25	0,13	31,8	42,3	0,69	100	3
	2	25,4	0,53	0,72	26,9	44,7	1,73	100	4
	3	24,6	0,28	0,23	31,2	41,9	1,75	100	3

Tab. 6-16 EDS-Punktmessungen der aufbereiteten Ilmenit-dominierten Eisenerze mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen).
Die Sauerstoffgehalte wurden gemessen.

Vergleichbar der Probe Abb. 6-5 1 sind die Körner von Entmischungslamellen durchzogen, die sowohl lichtmikroskopisch als auch elektronenmikroskopisch anhand hellerer Färbung nachweisbar sind. Es handelt sich aufgrund der geringen Abmessungen der Entmischungslamellen folglich um Mischanalysen von Ilmenit und Hämatit, deren Unterscheidung EDS nicht zulässt, nicht aber Ilmenit und Magnetit, wie bei Magnetiterz, Maphopha (RSA). Auch ist Mangan an allen drei Messpunkten nachweisbar, in Messpunkt 1 mit einem Gehalt von 0,58 Gew.-% und damit um ca. 1 Gew.-% niedriger als bei den Messpunkten 2 und 3.

Probenbezeichnung	Messpunkt Nr.	O (*)	Si	Al	Fe	Ti	Mn	Total	Anzahl der Mess. (n)
		(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	
Ilmeniterz, Capel (IFK)	1	36,1	0,21	0,11	27,0	36,0	0,58	100	3
	2	36,7	0,44	0,60	22,8	38,1	1,46	100	4
	3	36,0	0,23	0,19	26,4	35,6	1,48	100	3

Tab. 6-17 EDS-Punktmessungen der aufbereiteten Ilmenit-dominierten Eisenerze mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen).
O (*): Die Sauerstoffgehalte wurden softwareseitig errechnet.

6.10 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse der Charakterisierung und Auswahl der Proben für die anschließende Vorstudie

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der einzelnen Untersuchungsschritte des Kapitels 6 zusammengeführt und nach den vier in Kapitel 6.7 definierten Klassen Probe für Probe diskutiert und miteinander verglichen. Proben, die bereits während des Untersuchungsgangs erkennen ließen, einzelne Kriterien aus Tab. 1-1 nicht zu erfüllen und die im Laufe des Kapitels als für CLC ungeeignet erkannt wurden, werden hier nicht mehr aufgegriffen.

Die folgenden 22 Proben konnten folglich in die engere Auswahl für die Vorstudie aufgenommen werden.

Magnetit-dominierte Eisenerze:

1. Magnetiterz, Maphopha (RSA)
2. Magnetiterz, Thạch Khê (SGA)
3. Magnetiterz, Afrika (DH)
4. Magnetiterz, Magnet Cove (IMI)
5. Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK)
6. Skarnerz, Norwegen (IMI)
7. Magnetiterz, Thaba Chweu (RSA)

Hämatit-dominierte Eisenerze:

1. Hämatiterz, Baffinland (SGA)
2. Hämatiterz, Sishen (TK)
3. Roter Glaskopf, Toulkine (IMI)
4. MIOX ME400, Waldenstein (KMI)
5. Hämatiterz, Norwegen (DH)
6. Hämatiterz, Carajás (DH)
7. Hämatiterz, Minas Gerais (DH)
8. Hämatiterz, n. n. s. (AMR)

Nebengestein-dominierte Eisenerze:

1. Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA)
2. Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (IMI)
3. Oolithisches Eisenerz, n. n. s. (AMR)

4. Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA)

Ilmenit-dominierte Eisenerze:

1. Ilmeniterz, Egersund (IMI)
2. Ilmeniterz, n. n. s. (IFK)
3. Ilmeniterz, Capel (IFK)

6.10.1 Magnetit-dominierte Eisenerze

Die Elementkonzentrationen der Hauptelemente der Probe **Magnetiterz, Maphopha (RSA)** (s. Kap. 6.4) zeigten mit manuell gegossener Schmelztablette in WDS-Messungen einen dominierenden Fe_2O_3 -Gehalt von 100,4 Gew.-% als CLC-aktive Komponente, wie auch einen TiO_2 -Gehalt von 23,8 Gew.-%, 3,82 Gew.-% Al_2O_3 und geringere Werte von MgO (1,61 Gew.-%), SiO_2 (1,13 Gew.-%) und MnO (0,38 Gew.-%). Die Spurenelementanalyse ergab zudem 0,43 Gew.-% V_2O_5 . Die hierzu als ergänzend zu betrachtende Kohlenstoff-/Wasser-Analytik (s. Kap. 6.6) lieferte weder Indizien für Kohlenstoff noch Wasser in der Probe, weshalb weder von Carbonaten noch wasserhaltigen Mineralen ausgegangen werden kann. Die mittels RIR-Methode aus den XRD-Daten errechneten quantifizierten Mineralphasengehalte (s. Kap. 6.7) zeigen 78 Gew.-% Magnetit und 22 Gew.-% Ilmenit. Sowohl mit EDS-Messungen als auch nachgewiesen unter Auflicht und im Elementkontrast der Rückstreuielektronenbilder mittels REM zeigt die Probe als Hauptphase Magnetit mit Ti-Gehalten zwischen 6,04 und 6,83 Gew.-% (bei errechneten O_2 -Gehalten), geringen Al- und Mg-Gehalten. Diese Mineralphase umgibt den Ilmenit, der ebenso geringe Al- und Mg-Gehalte zeigt, wohingegen hier das Verhältnis Al/Mg anders gewichtet ist und Aluminium über Magnesium dominiert. Obwohl der Messfehler der WDS-Messungen sehr hoch ausfällt, da die Summe mit 128,6 Gew.-% bei deutlich über den max. möglichen 100 Gew.-% liegt, erscheinen die Verhältnisse der Elementkonzentrationen plausibel, was auch die EDS-Messungen belegen. Der gemessene SiO_2 -Gehalt deutet auf Quarz hin, der sich hingegen mit den verwendeten Methoden nicht nachweisen lässt. Die Streupräparate der aufbereiteten Rohprobe zeigen starke Bearbeitungsspuren durch den Mahlvorgang und muscheligen Bruch, wie auch undeutliche Spaltbarkeit der Körner und geringe Sphärizität der Körner und geringe Abrundung der Kornkanten (s. Kap. 6.9.1.1), wobei Körner im gewünschten Korngrößenbereich erzeugt werden können. Die Kornquerschnitte sind eckig, wie auch das Porenvolumen gering, auch Risse von der Probenaufbereitung sind vorhanden, was zudem auf alle weiteren Proben dieser Klasse zutrifft (s. Kap. 6.9.2.1).

Im Gegensatz zur zuvor besprochenen Probe konnte bei **Magnetiterz, Thạch Khê (SGA)** die Schmelztablette für die Hauptelementuntersuchung in der RFA hergestellt werden, was sich in den

Elementkonzentrationen niederschlägt, die insgesamt nahe am gewünschten Wert von 100 Gew.-% liegen: 95,6 Gew.-% Fe_2O_3 , bzw. 92,4 Gew.-% Fe_3O_4 , 3,83 Gew.-% MgO , 1,49 Gew.-% CaO , 0,30 Gew.-% SiO_2 und 0,26 Gew.-% MnO (s. Kap. 6.4). Die Kohlenstoff-/Wasser-Analytik (s. Kap. 6.6) lieferte einen mit durchschnittlich 0,81 Gew.-% C, bzw. 2,98 Gew.-% CO_2 vergleichsweise hohen Wert, mit durchschnittlich 0,33 Gew.-% H_2O hingegen einen niedrigen Wassergehalt. In Kombination mit den ermittelten MgO - und CaO -Gehalten, weist dies auf Carbonate hin. Die XRD untermauert dies mit einem errechneten Dolomitgehalt von 16 Gew.-% (s. Kap. 6.7), wenngleich dieser Wert durch Mikroabsorbtionseffekte bei XRD überbetont sein könnte, neben der Hauptmineralphase Magnetit mit 84 Gew.-%. Die Messungen mit EDS und die unter Aufsicht und im Elementkontrast der Rückstreuielektronenbilder mittels REM entstandenen Aufnahmen (s. Kap. 6.9.2.1) bestätigen die These, dass Dolomit neben Magnetit vorliegt. Beide Minerale können dabei tlw. miteinander verwachsen sein, wobei Dolomit selten innerhalb größerer Magnetitkörner auftritt, gleichwohl aber Magnetit innerhalb von diesem umgebenden Dolomit. Festzustellen ist auch, dass der Magnetit signifikante Mg-Gehalte von ca. 1,70 Gew.-% bei gemessenen Sauerstoffgehalten und ca. 1,43 Gew.-% bei softwareseitig errechneten zeigt. Die Streupräparate der aufbereiteten Rohprobe zeigen zur zuvor besprochenen alleine den Unterschied, dass signifikant weniger Körner mit Korndurchmessern unterhalb von 125 μm auftreten und somit das Zerkleinern auf die gewünschte Kornfraktion effizienter ist (s. Kap. 6.9.1.1).

Die Hauptelementuntersuchungen der Probe **Magnetiterz, Afrika (DH)** zeigt mittels der RFA 94,1 Gew.-% Fe_2O_3 , bzw. 90,9 Gew.-% Fe_3O_4 , 6,86 Gew.-% SiO_2 , 0,58 Gew.-% MgO , 0,39 Gew.-% CaO und 0,27 Gew.-% Al_2O_3 , deren Messwerte sich durch eine ICP-OES-Analyse bestätigen ließen (s. Kap. 6.4). Mit Werten von durchschnittlich 0,05 Gew.-% C und 0,23 Gew.-% H_2O liefert die Kohlenstoff-/Wasser-Analytik (s. Kap. 6.6) niedrige Gehalte. Die mittels RIR-Methode aus den XRD-Daten errechneten quantifizierten Mineralphasengehalte (s. Kap. 6.7) zeigten für diese Probe 93 Gew.-% Magnetit und 7 Gew.-% Quarz (mittels Elementaranalyse korrigierter Quarzgehalt). Verglichen mit den beiden zuvor besprochenen Proben zeigen die EDS-Analysen des gemessenen Eisenoxids keine signifikanten Mg-Gehalte (s. Kap. 6.9.2.1), sondern reinen Magnetit, der zusammen mit Quarz auftritt und mit diesem, analog dem Dolomit bei Magnetiterz, Thạch Khê (SGA), verwachsen sein kann. Die bildgebenden Verfahren belegen dies. Die Streupräparate zeigen wiederum keine signifikanten Unterschiede zur Probe Magnetiterz, Maphopha (RSA) (s. Kap. 6.9.1.1).

Die Probe **Magnetiterz, Magnet Cove (IMI)** zeigt mit der RFA gemessene Werte von 66,8 Gew.-% Fe_2O_3 , bzw. 64,5 Gew.-% Fe_3O_4 , 7,12 Gew.-% TiO_2 , 4,00 Gew.-% MgO , 2,40 Gew.-% Al_2O_3 , 1,26 Gew.-% MnO , 0,29 Gew.-% SiO_2 , 0,24 Gew.-% V_2O_5 (Spurenelemente Presstablette) und 0,26 Gew.-% CaO (s. Kap. 6.4). Diese Elementkonzentrationen wurden mit WDS weitestgehend

bestätigt, wobei etwas höhere Werte für TiO_2 und SiO_2 ermittelt wurden und zusätzlich Gehalte von 0,24 Gew.-% NiO. Beide Messverfahren blieben bei der manuell gegossenen Schmelztablette mit 80,3 bzw. 84,1 Gew.-% (unter Verwendung des in Fe_3O_4 umgerechneten Fe-Gehalts) deutlich hinter der erwarteten Summe von 100 Gew.-% zurück. Die Kohlenstoff-/Wasser-Analytik (s. Kap. 6.6) liefert mit 0,05 Gew.-% C, bzw. 0,19 Gew.-% CO_2 und 0,65 Gew.-% H_2O keine Hinweise darauf, worauf die Differenz zu 100 Gew.-% zurückgeführt werden kann, ebenso wie auch die mittels XRD quantifizierten Mineralgehalte von 88 Gew.-% Magnetit, 9 Gew.-% Hämatit und 4 Gew.-% Quarz (s. Kap. 6.7). Im Dickschliff lassen sich unter Auflicht Magnetit, Hämatit und Quarz deutlich voneinander unterscheiden, wobei Magnetit als Hauptphase identifiziert werden kann, gefolgt von Hämatit und Quarz. Der Hämatit ist dabei entlang von Rissen verortet, der den Magnetit umschließt. Quarz tritt fein verteilt in Hämatit und Magnetit auf. Der errechnete Quarzanteil in Höhe von 4 Gew.-% erscheint im Dickschliff etwas geringer. Im Streupräparat sind keine signifikanten Unterschiede zur Probe Magnetiterz, Maphopha (RSA) erkennbar.

Bei der Probe **Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK)** liegen die Messwerte der Hauptelementuntersuchungen bei RFA (95,9 Gew.-% Fe_2O_3 , bzw. 92,7 Gew.-% Fe_3O_4 , 6,24 Gew.-% SiO_2 , 0,51 Gew.-% MgO , 0,47 Gew.-% Al_2O_3 , 0,34 Gew.-% CaO und 0,16 Gew.-% TiO_2) und ICP-OES auf vergleichbarem Niveau. (s. Kap. 6.4). Sehr niedrige Werte von 0,05 Gew.-% C, bzw. 0,17 Gew.-% CO_2 und auch 0,25 Gew.-% H_2O deuten nicht auf Carbonate oder wasserhaltige Minerale hin (s. Kap. 6.6). Die XRD belegt diese Vermutung mit errechneten Mineralgehalten von 86 Gew.-% Magnetit, 7 Gew.-% Hämatit und 7 Gew.-% Quarz (korrigiert) (s. Kap. 6.7). Unter Auflicht (s. Kap. 6.9.2.1) lassen sich Magnetit, Quarz und Hämatit nachweisen; die berechneten Mineralphasengehalte können verifiziert werden. Quarz liegt analog Magnetiterz, Afrika (DH) verwachsen mit Magnetit und Hämatit vor. Hämatit zeigt dabei tlw. eine Verzwilligung mit Jägerzaun-Textur, die den kompakten Magnetit durchdringt. Die Streupräparate zeigen wiederum keine signifikanten Unterschiede zur Probe Magnetiterz, Maphopha (RSA) (s. Kap. 6.9.1.1).

Die Elementaranalyse mittels der RFA liefert bei der Probe **Skarnerz, Norwegen (IMI)** folgendes Ergebnis: 92,6 Gew.-% Fe_2O_3 , bzw. 89,5 Gew.-% Fe_3O_4 , 4,67 Gew.-% SiO_2 , 1,88 Gew.-% Al_2O_3 , 1,52 Gew.-% CaO , 1,22 Gew.-% MgO und 0,20 Gew.-% MnO (s. Kap. 6.4). Zusammen mit den Daten der Kohlenstoff-/Wasser-Analytik (0,10 Gew.-% C, bzw. 0,38 Gew.-% CO_2 und 1,10 Gew.-% H_2O) (s. Kap. 6.6) und der mit der RIR-Methode quantifizierten Mineralgehalten (67 Gew.-% Magnetit, 12 Gew.-% Quarz, 11 Gew.-% Fluorit, 6 Gew.-% Chlorit und 4 Gew.-% Hämatit) (s. Kap. 6.7) ergibt sich folgendes Gesamtbild: Mit der RFA ließ sich der F-Gehalt nicht ermitteln, gleichwohl ist dieser durch die Messung des Minerals Fluorit durch XRD belegt. Der geringe C-Gehalt deutet nicht auf Carbonate hin. Das nachgewiesene Calcium kann folglich gänzlich dem

Mineral Fluorit zugerechnet werden. Die Gehalte an Mg, Al, Silicium und Wasser untermauern die These, dass die Probe Chlorit enthält. Im Dickschliff unter Aufsicht lassen sich die genannten Mineralphasen identifizieren. So grenzt an von Poren übersäten Magnetit oftmals Hämatit im Kontaktbereich zu Fluorit, welcher tlw. wiederum Chlorit enthält. Der errechnete Quarz-Gehalt erscheint hierbei zu hoch, da signifikant mehr Fluorit als durchscheinende Mineralphase im Durchlicht nachweisbar ist. Es könnte sich auch bei dieser Probe um einen Mikroabsorptionseffekt bei XRD handeln. Auch bei den Körnern im Streupräparat dieser Probe sind keine signifikanten Unterschiede zur Probe Magnetitierz, Maphopha (RSA) erkennbar.

Die Probe **Magnetitierz, Thaba Chweu (RSA)** zeigte bei der Elementaranalyse mit RFA den niedrigsten Fe-Gehalt aller Erze in dieser Klasse (76,7 Gew.-% Fe_2O_3 , bzw. 74,2 Gew.-% Fe_3O_4 , 11,2 Gew.-% SiO_2 , 4,70 Gew.-% Al_2O_3 , 0,34 Gew.-% P_2O_5 , 0,28 Gew.-% K_2O , 0,24 Gew.-% MgO und 0,19 Gew.-% TiO_2) (s. Kap. 6.4). Dieser lässt sich mittels XRD den Mineralphasen Magnetit (60 Gew.-%), Hämatit (15 Gew.-%) und Goethit (5 Gew.-%) zuordnen (s. Kap. 6.7). Zudem liegen 13 Gew.-% Quarz (korrigiert) und 7 Gew.-% Chlorit vor. Die Kohlenstoff-/Wasser-Analytik bestätigt mit einem Gehalt von 2,05 Gew.-% H_2O die These, dass wasserhaltiger Goethit vorliegt (s. Kap. 6.6). Die Kohlenstoffgehalte (0,14 Gew.-% C, bzw. 0,52 Gew.-% CO_2) fallen sehr gering aus. Die bildgebenden Verfahren bestätigen einen relativ hohen Quarzgehalt, der aufgrund der vergleichsweise geringen Dichte (vgl. Tab. 5-5) im Dickschliff größer erscheint. Quarz befindet sich in den Zwickeln zwischen den Fe-Mineralen und ist mit diesen verwachsen. Eine Unterscheidung zwischen den Fe-Mineralen gelingt hingegen nicht. Bei der vorliegenden Probe könnte es sich um ein Bändereisenerz mit verhältnismäßig geringem Quarzgehalt handeln. Die Körner im Streupräparat zeigen große Ähnlichkeit mit denen der Probe Hämatitierz, Sishen (TK) (s. Kap. 6.9.1.2), die Oberfläche ist bei vorliegender hingegen Probe rauer, was auf das Anhaften feinsten Mahlguts zurückzuführen ist.

6.10.2 Hämatit-dominierte Eisenerze

Die Probe **Hämatitierz, Baffinland (SGA)** lieferte in der Elementaranalyse mit RFA folgende Konzentrationen: 98,6 Gew.-% Fe_2O_3 , 1,69 Gew.-% SiO_2 , 0,20 Gew.-% Al_2O_3 und 0,13 Gew.-% MgO (s. Kap. 6.4). Die mit der Kohlenstoff-/Wasser-Analytik ermittelten Werte von 0,06 Gew.-% C, bzw. 0,23 Gew.-% CO_2 und 0,13 Gew.-% H_2O fallen bei der vorliegenden Probe sehr gering aus (s. Kap. 6.6). Der aus der XRD-Analyse errechnete Quarzgehalt von 8 Gew.-% zeigt vgl. mit der Elementaranalyse einen erhöhten Wert (s. Kap. 6.7), ließ diese max. 1,69 Gew.-% Quarz erwarten. Der Hämatitgehalt von 92 Gew.-% wäre folglich auch zu niedrig angesetzt. Es erfolgte

daher auch hier eine Korrektur basierend auf dem SiO_2 -Gehalt der RFA, was zu einem Hämatitgehalt von 98 Gew.-% und einem Quarzgehalt von 2 Gew.-% führte. Unter Aufsicht, wie auch im Elementkontrast der Rückstreuerelektronenbilder mittels REM (s. Kap. 6.9.2.2) lassen sich Hämatit und Quarz nachweisen. Die Partikel zeigen dabei eckige Querschnitte, wobei Verwachsungen zwischen beiden identifizierten Mineralphasen nur selten beobachtet werden. Die berechneten Mineralphasengehalte können mittels der bildgebenden Verfahren verifiziert werden. Auch EDS verifiziert diese Beobachtungen und bestätigt Hämatit als Hauptphase mit Fe-Gehalten zwischen 69,4 und 69,5 Gew.-%, mit softwareseitig errechneten O_2 -Gehalten von 30,2 Gew.-%. Die Streupräparate lassen tafelige Formen mit schwach muscheligen Bruch erkennen (s. Kap. 6.9.1.2).

Bei der Probe **Hämatiterz, Sishen (TK)** ließen sich mittels der RFA mit 98,9 Gew.-% Fe_2O_3 , 0,92 Gew.-% SiO_2 , 0,62 Gew.-% Al_2O_3 und 0,11 Gew.-% CaO zur zuvor besprochenen vergleichbare Konzentrationen messen (s. Kap. 6.4). Auch die Ergebnisse der Kohlenstoff-/Wasser-Analytik (0,03 Gew.-% C, bzw. 0,09 Gew.-% CO_2 und 0,26 Gew.-% H_2O) (s. Kap. 6.6) sind annähernd deckungsgleich, wie tendenziell auch die Mineralkonzentrationen bei XRD (97 Gew.-% Hämatit und 3 Gew.-% Quarz) (s. Kap. 6.7), wobei wie schon bei der Probe Hämatiterz, Baffinland (SGA) beobachtet, der Quarzgehalt gemäß den Ergebnissen der Elementaranalyse mit max. 0,92 Gew.-% etwas niedriger ausfallen sollte. Das Gefüge differiert stark zu allen bislang besprochenen Proben. So bestehen die einzelnen Partikel aus einer Vielzahl von miteinander verwachsenen Hämatitkristallen, die kleinere Quarzkörner umschließen (s. Kap. 6.9.2.2), was auch die EDS-Analysen bestätigen. Die mittels XRD ermittelten Mineralphasengehalte lassen sich mit den bildgebenden Verfahren verifizieren. Die Streupräparate lassen eine höhere Sphärizität als die letzte Probe und unebenen Bruch erkennen (s. Kap. 6.9.1.2). Auch lagert erkennbar mehr feinsten Mahlgutabrieb den Körnchen auf, die durch das wasserlose Mahlen und Sieben nicht entfernt werden konnten.

Roter Glaskopf, Toulkine (IMI) zeigt mit Elementkonzentrationen von 78,6 Gew.-% Fe_2O_3 , 7,94 Gew.-% SiO_2 , 4,07 Gew.-% CaO , 3,42 Gew.-% Al_2O_3 , 1,40 Gew.-% K_2O , 0,29 Gew.-% TiO_2 und 0,28 Gew.-% MgO eine signifikant andere Zusammensetzung als die bisher besprochenen Proben (s. Kap. 6.4). Die Ergebnisse der Kohlenstoff-/Wasser-Analytik mit 0,46 Gew.-% C, bzw. 1,69 Gew.-% CO_2 und 1,14 Gew.-% H_2O lassen Carbonate erwarten (s. Kap. 6.6), die mit der RIR-Methode aus den XRD-Daten errechneten quantifizierten Mineralphasengehalte belegen dies mit 10 Gew.-% Calcit und 2 Gew.-% Dolomit (s. Kap. 6.7). Die Hauptphase bildet mit 83 Gew.-% Hämatit. Auch 5 Gew.-% Quarz ließen sich ermitteln. Sowohl unter Aufsicht, als auch im Elementkontrast der Rückstreuerelektronenbilder mittels REM (s. Kap. 6.9.2.2) sind aufgrund der Feinkörnigkeit der Faserstruktur des Roten Glaskopfs, mit Ausnahme von Calcit, bzw. Dolomit im Ein-

zeln, keine Mineralphasen identifizierbar. Die EDS-Messungen belegen ein feinkörniges Gefüge und weisen auf Hämatit als Hauptmineralphase, zudem Quarz durch SiO₂-Gehalte zwischen 1,05 und 1,72 Gew.-%, Calcit durch CaO-Gehalte zwischen 0,17 und 0,20 Gew.-% und Dolomit durch einen max. Gehalt von 0,11 Gew.-% MgO in Mischanalysen hin. Der Dolomitgehalt sollte insgesamt betrachtet etwas niedriger ausfallen als mittels RIR-Methode ermittelt. Sowohl K, als auch Titan sind mit EDS im Gegensatz zur Elementaranalyse mittels der RFA nicht nachweisbar. Der Al-Gehalt liegt zwischen 0,35 und 1,10 Gew.-%. Aluminium könnte in die Struktur des Hämatits eingebaut sein und dieser, zumindest partiell, als Alumohämatit ((Fe,Al)₂O₃) vorliegen. Die Streupräparate unterscheiden sich optisch nur in einem Punkt von denen der Probe Hämatiterz, Sishen (TK): So haftet an den einzelnen Partikeln sehr viel Mahlgutabrieb, der tlw. vollständig die Partikeloberfläche ausbildet (s. Kap. 6.9.1.2).

Die Probe **MIOX ME400, Waldenstein (KMI)** zeigt in der RFA wieder mit den ersten beiden Proben dieser Klasse vergleichbare Werte (99,4 Gew.-% Fe₂O₃, 1,21 Gew.-% SiO₂, 0,17 Gew.-% CaO und 0,13 Gew.-% MgO), die durch eine Vergleichsmessung mit ICP-OES (98,1 Gew.-% Fe₂O₃, 2,60 Gew.-% SiO₂, 0,23 Gew.-% Al₂O₃, 0,20 Gew.-% CaO und 0,17 Gew.-% MgO) weitestgehend bestätigt wird (s. Kap. 6.4). Die Kohlenstoff-/Wasser-Analytik deutet mit Werten von 0,06 Gew.-% C, bzw. 0,23 Gew.-% CO₂ und 0,14 Gew.-% H₂O entweder keine oder geringe Mengen von Carbonaten oder wasserhaltigen Mineralen an (s. Kap. 6.6). Bei der Berechnung der Mineralgehalte mit der RIR-Methode zeigt sich mit 2 Gew.-% Calcit zwar ein niedriger, mit den vorigen Messungen aber nur tlw. erklärbarer, Carbonatgehalt. Ein Gehalt von 96 Gew.-% Hämatit erscheint hingegen etwas zu niedrig und 2 Gew.-% Quarz (korrigiert) wiederum etwas zu hoch bemessen (s. Kap. 6.7). Zeigt sich Quarz im Dickschliff unter Auflicht und im Rückstreuerelektronenbild, dann ist dieser mit der Hauptmineralphase Hämatit verwachsen, die langgestreckte Leisten ausbildet (s. Kap. 6.9.2.2). Auch die EDS-Analyse bestätigt, dass es sich bei den Leisten um reinen Hämatit handelt. Die Streupräparate weisen große Ähnlichkeit mit denen der Probe Hämatiterz, Baffinland (SGA) auf, die einzelnen Partikel bilden jedoch dünnblättrige Tafeln aus und haben oftmals eine Längserstreckung von deutlich mehr als 250 µm (s. Kap. 6.9.1.2).

Hämatiterz, Norwegen (DH) zeigt von den mittels der RFA (94,2 Gew.-% Fe₂O₃, 4,19 Gew.-% SiO₂, 0,44 Gew.-% MgO, 0,99 Gew.-% Al₂O₃, 1,05 Gew.-% CaO, 0,58 Gew.-% MnO und 0,47 Gew.-% TiO₂) und ICP-OES (91,2 Gew.-% Fe₂O₃, 5,06 Gew.-% SiO₂, 0,49 Gew.-% MgO, 1,25 Gew.-% Al₂O₃, 1,12 Gew.-% CaO, 0,76 Gew.-% MnO und 0,49 Gew.-% TiO₂) gemessenen Elementkonzentrationen ggü. den vorab besprochenen Proben erhöhte MgO-, Al₂O₃-, MnO- und TiO₂-Gehalte (s. Kap. 6.4). Der Kohlenstoffgehalt von 0,18 Gew.-% C, bzw. 0,67 Gew.-% CO₂ ließe sich in Kombination mit den CaO-Gehalten Calcit zuordnen (s. Kap. 6.6), was sich mittels

XRD nicht validieren lässt (81 Gew.-% Hämatit, 7 Gew.-% Magnetit, 6 Gew.-% Quarz, 6 Gew.-% Biotit) (s. Kap. 6.7). Der H₂O-Gehalt von 0,07 Gew.-% ist vernachlässigbar. Die bildgebenden Verfahren zeigen in Kombination mit EDS-Messungen titanhaltigen Magnetit, der linsenförmig innerhalb von Hämatit vorliegt und Quarz, der mit den Eisenoxiden verwachsen ist (s. Kap. 6.9.2.2). Der Nachweis von Calcit, gelingt nicht zweifelsfrei. Biotit hingegen ließ sich sowohl im Einzelkorn als auch verwachsen mit den Eisenoxiden identifizieren. Die Kornform ist analog der Probe Hämatiterz, Baffinland (SGA). Bei den Körnern im Streupräparat dieser Probe sind keine auffälligen Unterschiede zu Hämatiterz, Baffinland (SGA) erkennbar (s. Kap. 6.9.1.2).

Die Elementaranalyse mit RFA der Probe **Hämatiterz, Carajás (DH)** lieferte folgende Konzentrationen: 95,8 Gew.-% Fe₂O₃, 1,19 Gew.-% SiO₂, 0,88 Gew.-% Al₂O₃ und 0,68 Gew.-% MnO (s. Kap. 6.4). Die Kohlenstoff-/Wasser-Analytik (0,01 Gew.-% C, bzw. 0,04 Gew.-% CO₂ und 1,73 Gew.-% H₂O) ergänzt diese Informationen um einen vergleichsweise hohen Wassergehalt (s. Kap. 6.6). Die XRD bestätigt die Vermutung durch den Nachweis von wasserhaltigem Goethit (16 Gew.-%), der neben der Hautmineralphase Hämatit mit 81 Gew.-% und 3 Gew.-% Quarz auftritt (s. Kap. 6.7). Unter Auflicht, wie auch im Rückstreuелеktronenbild erscheint der Aufbau der Körner ähnlich dem bei der Probe Hämatiterz, Sishen (TK) beobachteten, so sind die durch Mahlen erzeugten Partikel aus einer Vielzahl kleinerer xenomorpher Kristalle aufgebaut. Der Hämatit umschließt hierbei Goethit und vereinzelt Quarzkörnchen. Das Gefüge zeigt hohe offene und auch geschlossene Porosität. Der berechnete Gehalt von 16 Gew.-% Goethit erscheint nach Auswertung der Dickschliffe mit den bildgebenden Methoden realistisch. Basierend auf den Daten der Kohlenstoff-/Wasser-Analytik ist rechnerisch mit einem etwas niedrigeren Goethitgehalt von 17 Gew.-% zu rechnen. Die Streupräparate zeigen eine hohe Ähnlichkeit mit denen der Probe Roter Glaskopf, Toulkine (IMI), auch lagert den Proben tlw. sehr viel Mahlgutabrieb auf (s. Kap. 6.9.1.2).

Die Probe **Hämatiterz, Minas Gerais (DH)** zeigt von der Elementzusammensetzung große Ähnlichkeit mit der Probe Hämatiterz, Carajás (DH): RFA 93,8 Gew.-% Fe₂O₃, 3,92 Gew.-% SiO₂, 0,44 Gew.-% Al₂O₃ und 0,32 Gew.-% MnO (s. Kap. 6.4), wenn auch bei hier vorliegender Probe der SiO₂-Gehalt signifikant größer ausfällt. Die Messwerte der Kohlenstoff-/Wasser-Analytik (0,07 Gew.-% C, 0,26 Gew.-% CO₂, 1,18 Gew.-% H₂O) (s. Kap. 6.6) deuten aufgrund eines hohen Wassergehalts wieder auf Goethit hin. Mit Hilfe der Daten aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen lassen sich unter Annäherung an den mittels Elementaranalyse ermittelten maximal möglichen Quarzgehalt 13 Gew.-% Goethit errechnen (s. Kap. 6.7). Hämatit ist auch hier mit 82 Gew.-% die dominierende Mineralphase. Quarz wurde mit 5 Gew.-% bestimmt und liegt sowohl als Einzelkörner als auch eingebettet in Form kleinerer Körner in den Fe-Erzen vor. Das Auftreten dieser Ein-

zellkörner stellt den einzigen signifikanten Unterschied dar, der mittels Auflicht als auch REM feststellbar ist. Die Körner im Streupräparat dieser Probe zeigen nur den Unterschied zur Referenzprobe Hämatiterz, Baffinland (SGA), dass der hier untersuchten Probe etwas mehr Mahlgutabrieb auflagert, wenngleich deutlich weniger als der Probe Hämatiterz, Carajás (DH) (s. Kap. 6.9.1.2).

Die Elementkonzentrationen der Probe **Hämatiterz, n. n. s. (AMR)** (76,6 Gew.-% Fe_2O_3 , 13,5 Gew.-% SiO_2 , 4,53 Gew.-% Al_2O_3 , 0,69 Gew.-% TiO_2 , 0,18 Gew.-% P_2O_5 und 0,17 Gew.-% MgO) zeichnen sich durch einen, verglichen mit den anderen Erzen dieser Klasse, geringen Fe-Gehalt aus, hingegen sind die SiO_2 - und Al_2O_3 -Gehalte überdurchschnittlich hoch (s. Kap. 6.4). Auch hier lässt der mit 3,73 Gew.-% höchste H_2O -Gehalt aus der Kohlenstoff-/Wasser-Analytik in dieser Klasse ein wasserreiches Mineral erwarten (s. Kap. 6.6). Diese These bestätigt sich durch einen aus den XRD-Daten errechneten Goethitgehalt von 26 Gew.-% (s. Kap. 6.7). Auch in dieser Probe dominiert mit 59 Gew.-% Hämatit, gefolgt von Quarz mit 15 Gew.-%. Der Hauptunterschied zwischen den Proben, in denen Goethit identifiziert werden konnte (Hämatiterz, Carajás (DH) und Hämatiterz, Minas Gerais (DH)) und dieser Probe, besteht im Al_2O_3 -Gehalt. Die bildgebenden Verfahren bestätigen die berechneten Mineralgehalte, so liegt Quarz oftmals als großes Einzelkorn vor, ebenso Goethit, der wie auch Quarz, mit Hämatit verwachsen sein kann. Auch das Streupräparat dieser Probe erinnert stark an die Probe Hämatiterz, Baffinland (SGA), wenn auch bei Hämatiterz, n. n. s. (AMR) geringe Mengen Mahlgutabriebs den Proben auflagern (s. Kap. 6.9.1.2).

6.10.3 Nebengestein-dominierte Eisenerze

Die mit der RFA gemessenen Elementkonzentrationen der Probe **Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA)** (57,0 Gew.-% Fe_2O_3 , bzw. 55,1 Gew.-% Fe_3O_4 , 42,6 Gew.-% SiO_2 und 1,27 Gew.-% MgO) (s. Kap. 6.4) zeigen den höchsten SiO_2 -Gehalt aller hier untersuchten Proben, was zu einem mit der RIR-Methode aus den XRD-Daten errechneten quantifizierten Quarzgehalt von 43 Gew.-% (korrigiert) führt, gefolgt von 38 Gew.-% Magnetit und 19 Gew.-% Hämatit (s. Kap. 6.7). Die Kohlenstoff-/Wasser-Analytik deutet weder auf enthaltenen Kohlenstoff noch Wasser hin (0,03 Gew.-% C, bzw. 0,09 Gew.-% CO_2 und 0,004 Gew.-% H_2O) (s. Kap. 6.6). Sowohl die Aufnahmen unter Auflicht als auch die Rückstreuelektronenbilder im REM zeigen ein weitestgehend identisches Gefüge vgl. mit der Probe Magnetiterz, Thaba Chweu (RSA) (s. Kap. 6.9.2.1), was belegt, dass es sich bei dieser Probe auch um ein Bändereisenerz handelt. Bei vorliegender Probe ist eine Unterscheidung von Magnetit und Hämatit unter Auflicht möglich. Die Konzentrationen von Hämatit sind verglichen mit Magnetit deutlich geringer. Die Ergebnisse der RIR-Methode mussten auch hier aufgrund von Mikroabsorptionseffekten korrigiert werden. Goethit tritt nicht auf. Die Streupräparate differieren von allen bislang besprochenen darin, dass Kristalle mit muscheligen

Bruch von faserigem Quarz umgeben werden (s. Kap. 6.9.1.3). Die Partikel zeigen eine geringe Sphärizität und eine geringe Rundheit.

Die Probe **Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (IMI)** ergab folgende mittels der RFA gemessene chemische Bestandteile: 53,1 Gew.-% Fe_2O_3 , 17,3 Gew.-% SiO_2 , 7,24 Gew.-% Al_2O_3 , 4,64 Gew.-% CaO , 1,38 Gew.-% MgO , 0,91 Gew.-% K_2O , 0,73 Gew.-% P_2O_5 , 0,24 Gew.-% TiO_2 , 0,18 Gew.-% V_2O_3 (Spurenelemente Presstablette), 0,22 Gew.-% MnO und 0,13 Gew.-% Na_2O (s. Kap. 6.4). Unter Hinzunahme der Daten aus der Kohlenstoff-/Wasser-Analytik (2,01 Gew.-% C, bzw. 7,37 Gew.-% CO_2 und 13,8 Gew.-% H_2O) (s. Kap. 6.6) muss aufgrund der hohen Kohlenstoff- und Wassergehalte auf Carbonate und wasserhaltige Minerale geschlossen werden. Die XRD bestätigt diese Vermutung mit einem Gehalt des wasserhaltigen Minerals Goethit (50 Gew.-%) und den beiden Carbonaten Calcit (14 Gew.-%) und Siderit (11 Gew.-%). Nachgewiesen werden können auch Quarz (20 Gew.-%, korrigiert) und Chlorit (6 Gew.-%) (s. Kap. 6.7). Die bildgebenden Methoden zeigen zerbrochene Ooide oftmals mit dem typischen Lagenbau analog der Probe Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA) (aufbereitet) (s. Kap. 6.9.2.3), welche zudem vergleichbare Mineralphasengehalte zeigt und Körner aus einer Matrix, die in WDS-Elementverteilungskarten hohe Al- und Si-Gehalte und geringere Fe-Gehalte zeigen, die wiederum Quarz- und Fe-Erzkörnchen umschließen. Letztgenannte Mineralphase ist nicht identifizierbar. Aufgrund der Feinkörnigkeit der jeweiligen Partikel können die Gehalte von Siderit und Chlorit nicht zweifelsfrei bestimmt werden. Im Streupräparat zeigen sich mit denen der Probe Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA) vergleichbare (s. Kap. 6.9.1.3), wenn auch die ursprüngliche Kugelform bei der hier untersuchten Probe noch weitaus besser erkennbar ist, obwohl das Erz aufgemahlen werden musste (s. Kap. 6.5), so sind doch ebenso nur Bruchstücke vorhanden, bei denen sich Sphärizität und Rundheit von Korn zu Korn stark unterscheiden.

Das vorliegende Erz – **Oolithisches Eisenerz, n. n. s. (AMR)** – unterscheidet sich von der Elementzusammensetzung deutlich vom zuvor besprochenen oolithischen Eisenerz, wie die Messwerte von RFA (71,0 Gew.-% Fe_2O_3 , 9,54 Gew.-% SiO_2 , 4,24 Gew.-% Al_2O_3 , 1,63 Gew.-% P_2O_5 , 0,29 Gew.-% CaO , 0,24 Gew.-% MnO , 0,19 Gew.-% MgO , 0,10 Gew.-% V_2O_3 (Spurenelemente Presstablette) und 0,12 Gew.-% TiO_2) und ICP-OES (72,2 Gew.-% Fe_2O_3 , 7,87 Gew.-% SiO_2 , 4,19 Gew.-% Al_2O_3 , 0,38 Gew.-% CaO , 0,28 Gew.-% MnO , 0,21 Gew.-% MgO und 0,14 Gew.-% TiO_2) belegen (s. Kap. 6.4). Goethit bildet gemäß XRD mit 62 Gew.-% die Hauptmineralphase, gefolgt von Siderit mit 25 Gew.-% und Quarz mit 13 Gew.-% (korrigiert) (s. Kap. 6.7). Die Daten der Kohlenstoff-/Wasser-Analytik (1,19 Gew.-% C, bzw. 4,37 Gew.-% CO_2 und 9,35 Gew.-% H_2O) unterstützen diese Messwerte (s. Kap. 6.6). Verglichen mit den beiden anderen Oolithischen

Eisenerzen dieser Arbeit zeigen die hier vorliegenden mit den bildgebenden Methoden zum größten Teil zerbrochene Ooide mit Lagenbau, Quarz hingegen im großen Einzelkorn und keine Partikel aus einer Matrix, die Quarzkörner beinhalten. Die Streupräparate zeigen analog der zuvor diskutierten Probe zerbrochene Ooide, denen im Unterschied zu diesen jedoch Partikel im μm -Bereich auflagern, die beim Sieben nicht von der gewünschten Kornfraktion getrennt werden konnten.

Das dritte untersuchte oolithische Eisenerz dieser Arbeit – **Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA)** – zeigt wiederum in der RFA eine veränderte Elementverteilung (55,8 Gew.-% Fe_2O_3 , 16,1 Gew.-% SiO_2 , 7,19 Gew.-% Al_2O_3 , 4,36 Gew.-% CaO , 1,24 Gew.-% MgO , 1,17 Gew.-% P_2O_5 , 0,78 Gew.-% K_2O , 0,26 Gew.-% TiO_2 , 0,13 Gew.-% MnO und 0,08 Gew.-% V_2O_3 (Spurenelemente Presstablette)) (s. Kap. 6.4). Diese Messwerte werden von einer ICP-OES-Vergleichsanalyse mit Ausnahme des P_2O_5 -Gehalts bestätigt, der sich mittels ICP-OES nicht nachweisen ließ (56,7 Gew.-% Fe_2O_3 , 14,6 Gew.-% SiO_2 , 7,01 Gew.-% Al_2O_3 , 3,79 Gew.-% CaO , 1,13 Gew.-% MgO , 0,70 Gew.-% K_2O , 0,25 Gew.-% TiO_2 und 0,15 Gew.-% MnO). Die Kohlenstoff-/Wasser-Analytik legt auch hier wasserhaltige Minerale und Carbonate nahe (1,26 Gew.-% C, bzw. 4,62 Gew.-% CO_2 und 8,75 Gew.-% H_2O) (s. Kap. 6.6), was sich durch die XRD-Analyse mit 49 Gew.-% Goethit, 13 Gew.-% Calcit und 11 Gew.-% Siderit bestätigen lässt (s. Kap. 6.7). Auch 20 Gew.-% Quarz (korrigiert) und 7 Gew.-% Chlorit lassen sich nachweisen. Eine Erklärung für den P_2O_5 -Gehalt kann hingegen auch XRD nicht anbieten. Die Probe stimmt weitestgehend mit Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (IMI) überein, was auch Licht- und Rasterelektronenmikroskopie wie auch EDS belegen, auch wenn die Mineralphasengehalte etwas variieren (s. Kap. 6.9.2.3). Auch unterscheiden sich die Partikel im Streupräparat einzig von der Probe Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (IMI) durch den Erhaltungszustand der Ooide, der nicht ganz so gut wie bei den in der Scheibenschwingmühle aufgemahlten ist, was auf die Art des von SGA verwendeten Mahlverfahrens zurückzuführen sein könnte (s. Kap. 6.9.1.3).

6.10.4 Ilmenit-dominierte Eisenerze

Die Probe **Ilmeniterz, Egersund (IMI)** zeigt in WDS-Messungen mit manuell gegossener Schmelztablette folgende Elementverteilung: 55,7 Gew.-% Fe_2O_3 , 43,6 Gew.-% TiO_2 , 6,45 Gew.-% SiO_2 , 5,85 Gew.-% MgO , 2,06 Gew.-% Al_2O_3 , 0,76 Gew.-% CaO , 0,35 Gew.-% Na_2O , 0,28 Gew.-% MnO , 0,16 Gew.-% NiO und 0,13 Gew.-% Cr_2O_3 (s. Kap. 6.4). Die Spurenelementanalyse mittels Presstablette in der RFA ergab zusätzlich einen Gehalt von 0,20 Gew.-% V_2O_3 . Die Werte der Kohlenstoff-/Wasser-Analytik sind vernachlässigbar niedrig (0,06 Gew.-% C, bzw. 0,21 Gew.-% CO_2 und 0,08 Gew.-% H_2O) (s. Kap. 6.6). Die XRD führt mit 72 Gew.-% zu einem sehr hohen

Anteil an Ilmenit, gefolgt von 13 Gew.-% Hämatit, 11 Gew.-% Plagioklas und 4 Gew.-% Magnesiumferrit (s. Kap. 6.7). Sowohl unter Aufsicht, als auch im Rückstreuелеlektronenbild zeigen sich als Hauptmineralphase Körner aus Ilmenit, die tlw. Entmischungslamellen aus Hämatit aufweisen. Die Partikel weisen eckige Querschnitte auf. Plagioklas liegt nur sehr selten verwachsen mit dem genannten Ilmenit vor, stattdessen sind Einzelkörner der Regelfall. Durch den Mahlvorgang hat sich folglich der Ilmenit von der Gangart getrennt. Die Elementverteilung aus den EDS-Messungen lassen sich somit mit den Beobachtungen der bildgebenden Verfahren bestätigen. Auch die Körner im Streupräparat zeigen starke Spuren des Zerkleinerns in der Mühle (s. Kap. 6.5), Sphärizität und Rundheit sind sehr gering, der Bruch ist uneben.

Bei der Probe **Ilmeniterz, n. n. s. (IFK)** dominiert in der RFA mit 51,1 Gew.-% TiO_2 vor 45,7 Gew.-% Fe_2O_3 , 1,58 Gew.-% MnO , 0,25 Gew.-% Al_2O_3 , 0,17 Gew.-% MgO und 0,12 Gew.-% V_2O_3 (Spurenelemente Presstablette) (s. Kap. 6.4). Dieses Ergebnis deutet auf einen hohen Ilmenitgehalt hin. Die Kohlenstoff-/Wasser-Analytik zeigt mit 0,13 Gew.-% C, bzw. 0,46 Gew.-% CO_2 und 0,90 Gew.-% H_2O überraschend hohe Werte (s. Kap. 6.6), verglichen mit dem Ergebnis der XRD-Analyse, das Mineralgehalte von 88 Gew.-% Ilmenit und jeweils 6 Gew.-% Rutil und Hämatit ergab (s. Kap. 6.7). Dies deutet auf einen Gehalt an Mineralen hin, wie bspw. Calcit oder Goethit, der mittels XRD nicht nachgewiesen werden kann oder im Falle des Wassergehalts auf eine Restfeuchte der Probe vor der Einbringung in den Multiphasen-Kohlenstoffanalysator. Die Proben waren allerdings bei 60 °C eine Nacht lang im Trockenschrank getrocknet worden. Unter Aufsicht wie auch im Rückstreuелеlektronenbild können mit Hämatitlamellen durchzogener Ilmenit und ein geringer Rutilgehalt bestimmt werden, was die Ergebnisse der quantitativen Mineralphasenbestimmung mit der RIR-Methode verifiziert. Weitere Mineralphasen, wie bspw. der bei der Vorprobe nachgewiesene Plagioklas, sind nicht vorhanden. Das Streupräparat zeigt Partikel mit hoher Rundheit, was die Probe als Ilmenitsand ausweist, hingegen mit stark differierender Sphärizität.

Die mit der RFA gemessene Elementverteilung von **Ilmeniterz, Capel (IFK)** ist weitestgehend identisch mit der zuvor besprochenen, wie folgende Messwerte zeigen: 53,1 Gew.-% TiO_2 , 40,9 Gew.-% Fe_2O_3 , 1,29 Gew.-% MnO , 0,31 Gew.-% Al_2O_3 , 0,22 Gew.-% MgO , 0,17 Gew.-% SiO_2 und 0,11 Gew.-% V_2O_3 (Spurenelemente Presstablette) (s. Kap. 6.4). Die Kohlenstoff-/Wasser-Analytik liefert auch für den Wassergehalt einen vergleichsweise hohen Wert von 1,21 Gew.-%. Der Kohlenstoffgehalt ist mit 0,04 Gew.-% C, bzw. 0,16 Gew.-% CO_2 vernachlässigbar (s. Kap. 6.6). Der Wassergehalt lässt sich analog der Probe Ilmeniterz, n. n. s. (IFK) mit Gehalten von 87 Gew.-% Ilmenit, 7 Gew.-% Rutil und 6 Gew.-% Hämatit nicht durch XRD erklären (s. Kap. 6.7). Sowohl die bildgebenden Verfahren als auch EDS belegen die Ähnlichkeit dieser Probe mit der

Probe Ilmeniterz, n. n. s. (IFK), so zeigen beide Ilmenitkörner mit Entmischungslamellen aus Hämatit (s. Kap. 6.9.2.4). Auch die Partikel im Streupräparat weisen keine erkennbaren Unterschiede zur Probe Ilmeniterz, n. n. s. (IFK) auf, was belegt, dass es sich bei beiden um Ilmenitsande sehr ähnlicher Mineralzusammensetzung handelt (s. Kap. 6.9.1.4).

7 Ergebnisse der Vorstudie

In der Vorstudie sollten Proben, wie in Kapitel 5.2 beschrieben, mit Hilfe der TGA in einem Aufheizversuch auf eine Temperaturstabilität von mindestens 1000 °C überprüft und Veränderungen der Erzproben, wie Entwässerung, Zersetzung und Umwandlung, mittels Masseveränderung sichtbar gemacht werden. Die Methoden zur Umwandlung von Thermogrammen in Tabellendarstellung findet sich in Kapitel 5.2.3. Das Kapitel 7 teilt sich in die Unterkapitel 7.1, in welchem die in der TGA gewonnenen Daten untersucht werden, in das Unterkapitel 7.2, in dem mögliche Veränderungen der Proben durch die Versuche in der TGA mit mineralogischen Methoden beschrieben werden und in ein Unterkapitel 7.3, in dem die Versuchsergebnisse analog Kapitel 6.10 zusammengefasst und diskutiert werden, um ein umfassendes Gesamtbild über die Proben zu erhalten und die geeignetsten und sich am stärksten voneinander unterscheidenden für die anschließende Hauptstudie auszuwählen.

7.1 Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse

7.1.1 Auswertung der Thermogramme

Beginnend mit der Klasse der **Magnetit-dominierten Eisenerze** sollen die Ergebnisse der Aufheizversuche (s. Tab. 7-1) ausgewertet und miteinander verglichen werden. Magnetiterz, Maphopha (RSA) zeigt bereits während der Aufheizung, beginnend am zweiten Messpunkt t_1 , und damit am Startpunkt der Aufheizung der Probe, eine Gewichtsveränderung. Die Probe erfährt einen Masseverlust um 0,00047 g bis zum Erreichen einer Temperatur von ca. 450 °C nach 55 Minuten. Ab diesem Punkt beginnt sie, wieder an Masse zu gewinnen. Nach der Haltephase bei der Maximaltemperatur von 1000 °C und dem erneuten Erreichen einer Temperatur von ca. 915 °C nach 127 Minuten kommt die Massezunahme bei 0,00233 g zum Stehen und bleibt bis zur Abkühlung auf Raumtemperatur konstant. Ggü. dem Anfangsgewicht legte die Probe um 0,00190 g und damit 1,90 % zu. Einen vergleichbaren Masseverlauf zeigen die Proben Magnetiterz, Magnet Cove (IMI) und Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK). Bei diesen liegt Δm_{ges} bei 1,12 % und 1,58 %. Bei der Probe Magnetiterz, Afrika (DH) wurde die anfängliche Gewichtsabnahme Δm_2 , welche die drei vorgenannten Proben charakterisiert, nicht beobachtet, wohl aber die starke Massezunahme Δm_3 mit 0,00205 g und einer Δm_{ges} von 2,30 %. Die Massezunahme tritt bei den genannten vier Proben beginnend ab Messzeiten zwischen 55 und 65 Minuten und Temperaturen zwischen 430 und 560 °C ein.

Die Thermogramme der Proben Magnetitierz, Thạch Khê (SGA) und Skarnerz, Norwegen (IMI) zeigen Masseverläufe, die sich von den vorigen dahingehend unterscheiden, dass sie zwar auch einen Gewichtsverlust beim Aufheizen zeigen, jedoch in zwei Phasen, die sich durch die Intensität des Masseverlusts voneinander unterscheiden lassen. Bei Magnetitierz, Thạch Khê (SGA) ist der Masseverlust in der ersten Phase mit $-0,00054$ g etwas größer als bei Skarnerz, Norwegen (IMI) mit $-0,00021$ g. In der zweiten Phase wiederholt sich dies. Hier verliert Magnetitierz, Thạch Khê (SGA) $0,00234$ g, Skarnerz, Norwegen (IMI) $0,00136$ g. Wie bei den ersten vier besprochenen Proben auch, findet ab einem gewissen Punkt eine erneute Gewichtszunahme statt, jedoch später (bei Minute 87 bzw. 84) und erst bei höheren Temperaturen (790 bzw. 740 °C). Die Massenzunahme endet bei Minute 125 bzw. 127 und 940 bzw. 920 °C, was keine Abweichung von den ersten vier Proben darstellt. Insgesamt verlieren Magnetitierz, Thạch Khê (SGA) und Skarnerz, Norwegen (IMI) um $1,90$ % bzw. $0,34$ % an Gewicht.

Korreliert man die Ergebnisse der Kohlenstoff-/Wasser-Analysen der aufbereiteten Rohproben aus Kapitel 6.6 mit diesen Werten, zeigen die Proben Magnetitierz, Thạch Khê (SGA) und Skarnerz, Norwegen (IMI) auch hier die jeweils größten Masseverluste in der Aufheizphase aller Proben ihrer Klasse: ca. $-2,88$ % ($\Delta m_3 + \Delta m_4$), bzw. ca. $-1,53$ % (Δm_2). Alle anderen Werte aus der Kohlenstoff-/Wasser-Analyse werden der Tendenz nach, mittels TGA bestätigt.

Die hier bislang ausgesparte Probe Magnetitierz, Thaba Chweu (RSA) zeigt für ein Erz dieser Klasse einen sehr hohen Masseverlust von insgesamt $-4,13$ %. Auch ähnelt die Messkurve bspw. der von Hämatitierz, n. n. s. (AMR) her bekannten (s. u.) mit starkem Masseverlust während der kompletten Aufheizphase und einem Einpendeln der Masseveränderung auf einen annähernd konstant bleibenden Wert und nicht den weiteren Vertretern der Magnetit-dominierten Eisenerze. Das Ergebnis der Kohlenstoff-/Wasser-Analysen lässt sich mittels TGA replizieren.

Alle untersuchten Proben der Klasse der **Hämatit-dominierten Eisenerze** verbindet ihr Masseverlust. Dieser liegt zwischen $-0,21$ % bei Hämatitierz, Baffinland (SGA) und $-4,90$ % bei Hämatitierz, n. n. s. (AMR). Auch ist eine grundlegende Übereinstimmung, mit wenigen Variationen, bei den Gewichtsverläufen der Proben dieser Klasse zu erkennen. Die Verläufe unterscheiden sich darin, dass in zwei Fällen der Masseverlust beim Aufheizen in zwei Phasen (Roter Glaskopf, Toulkine (IMI) und Hämatitierz, Norwegen (IMI)) vonstattengeht. Bei allen anderen Proben geschieht der Masseverlust jedoch in einer Phase. Die Proben Hämatitierz, Carajás (DH), Hämatitierz, Minas Gerais (DH) und Hämatitierz, n. n. s. (AMR) zeigen zudem eine beginnende, bei Minute 80, 60 und 65 erkennbare, langgezogene Abflachung, die jedoch nicht auf einen Masseverlust in zwei Phasen hindeutet. Auch die Gewichtskurven der Proben Hämatitierz, Sishen (TK) und MIOX ME400,

Waldenstein (KMI) zeigen eine gute Übereinstimmung. So tritt nach anfänglich starkem Masseverlust eine deutliche Abflachung ohne ein Erreichen des Gleichbleibens der Masse auf. Die Kurve von Hämatiterz, Baffinland (SGA) zeigt nur sehr geringe Masseveränderungen, weshalb sie sich keiner der zuvor behandelten Gruppen zuordnen lässt. In welchem der obigen Schemata der Masseverlust verläuft, scheint einen gewissen Einfluss auf die Größe des Masseverlusts zu haben. Bei den Proben Roter Glaskopf, Toulkine (IMI) und Hämatiterz, Norwegen (IMI) liegen die Werte bei -2,06 % und -1,05 %, bei Hämatiterz, Carajás (DH), Hämatiterz, Minas Gerais (DH) und Hämatiterz, n. n. s. (AMR) bei -2,25 %, -1,64 % und -4,90 %. Hämatiterz, Sishen (TK) und MIOX ME400, Waldenstein (KMI) liegen bei -0,58 % und -1,00 %.

Das Thermogramm der Probe Magnetiterz, Thaba Chweu (RSA) aus der Klasse der Magnetit-dominierten Eisenerze weist eine große Ähnlichkeit mit der Probe Hämatiterz, n. n. s. (AMR) auf, sowohl vom Gesamtmasseverlust von -4,13 % als auch vom Verlauf. Die Probe Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA) zeigt ein Thermogramm analog dem von Magnetiterz, Maphopha (RSA) und vergleichbaren Magnetit-dominierten Eisenerzen (s. erster Absatz in diesem Kap.). Die Gesamtmasseänderung liegt bei einer Zunahme von 1,12 %.

Korreliert man die Ergebnisse der Kohlenstoff-/Wasser-Analysen aller Proben aus der Klasse der Hämatit-dominierten Eisenerze mit den Ergebnissen aus Kapitel 6.6, so werden die Masseverluste aus den Kohlenstoff-/Wasser-Analysen in der TGA bestätigt. Die Proben Hämatiterz, n. n. s. (AMR), Hämatiterz, Carajás (DH) und Hämatiterz, Minas Gerais (DH) zeigten jeweils die höchsten Wassergehalte ihrer Klasse mit 3,73 %, 1,73 % und 1,18 %. In der Aufheizphase liegen die Masseverluste bei diesen Proben bei -4,85 % ($\Delta m_2 + \Delta m_3$), -1,95 % ($\Delta m_2 + \Delta m_3$) und -1,59 % ($\Delta m_2 + \Delta m_3$). Die Probe Roter Glaskopf, Toulkine (IMI), bei der signifikante C- und Wassergehalte gemessen wurden, zeigt einen Masseverlust in der TGA während der Aufheizphase von -2,05 %. Alle anderen Werte aus der Kohlenstoff-/Wasser-Analyse werden der Tendenz nach, mittels TGA bestätigt.

Bei den weiterhin untersuchten **Nebengestein-dominierten Eisenerzen** zeigt sich, dass bei den Proben Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (IMI), Oolithisches Eisenerz, n. n. s. (AMR) und Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA) die größten Masseverluste von allen Proben auftreten: mindestens -13,7 %, mindestens -12,3 % und mindestens -13,1 %. Die Mindestwerte erklären sich durch ein Verlassen des Messbereichs, was zu Problemen bei der Anwendung der Nullkurve führte. Die oben genannten Werte sind vermutlich deutlich überschritten worden. Gemein ist diesen Proben auch, dass beim Aufheizen eine Änderung der Steigung auftritt, weshalb hier zwei Phasen sichtbar werden, wobei die zweite, verglichen mit der ersten, eine etwas niedrigere Intensität des Masseverlusts aufweist. Die Probe Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA) verliert zu Beginn der

Aufheizungsphase an Masse, wird dann aber wieder schwerer, wie bei manchen Proben der Magnetit-dominierten Eisenerze.

Die Korrelation der Ergebnisse der Kohlenstoff-/Wasser-Analysen der Proben aus der Klasse der Nebengestein-dominierten Eisenerze mit den Ergebnissen aus Kapitel 6.6, bestätigt den starken Masseverlust der drei Oolithischen Eisenerze, wengleich der Messbereich in allen Fällen verlassen wurde. Bei Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA) lässt sich das Ergebnis der Kohlenstoff-/Wasser-Analysen mittels TGA replizieren.

Alle **Ilmenit-dominierten Eisenerze** zeigen ähnliche Masseverläufe im Thermogramm, jedoch mit unterschiedlich starken Gewichtsänderungen. So verlieren zwar alle drei Proben bei Δm_2 an Masse, jedoch Ilmeniterz, Capel (IFK) mit 0,00111 g deutlich mehr als Ilmeniterz, Egersund (IMI) mit 0,00011 g und Ilmeniterz, n. n. s. (IFK) mit 0,00017 g. Der Masseverlust endet jeweils bei Minute 68 und 560 °C, Minute 61 und 520 °C und Minute 53 und 470 °C, Probenreihenfolge wie oben. Die Massezunahme ist ebenso unterschiedlich stark ausgebildet, so liegt diese bei Ilmeniterz, Egersund (IMI) bei 0,00308 g, bei Ilmeniterz, n. n. s. (IFK) bei 0,00249 g und bei Ilmeniterz, Capel (IFK) lediglich bei 0,00142 g. Insgesamt betrachtet liegt die Gesamtmasseänderung bei Ilmeniterz, Egersund (IMI) bei 2,91 %, bei Ilmeniterz, n. n. s. (IFK) bei 2,08 % und bei Ilmeniterz, Capel (IFK) bei niedrigeren 0,20 %.

Die Korrelation der Ergebnisse der Kohlenstoff-/Wasser-Analysen der Proben aus der Klasse der Ilmenit-dominierten Eisenerze mit den Ergebnissen aus Kapitel 6.6, ist im Einklang mit einem Wasserverlust der Probe bei Ilmeniterz, Capel (IFK). Die Probe Ilmeniterz, n. n. s. (IFK) zeigt den erwarteten Wassergehalt in der TGA nicht, wo der messbare Masseverlust nur sehr gering ausfällt. Die Werte bei Ilmeniterz, Egersund (IMI) sind hingegen wieder vergleichbar niedrig.

Probenbezeichnung	Einwaage vor TGA (g)	Massenveränderung (Δm_{ges}) (g)	Δm pos. (+) o. neg. (-)	%	t_0 (min)	$t_0 - t_1$ (g)	t_1 (min)	$t_1 - t_2$ (g)	t_2 (min)	$t_2 - t_3$ (g)	t_3 (min)	$t_3 - t_4$ (g)	t_4 (min)	$t_4 - t_5$ (g)	t_5 (min)	$t_5 - t_6$ (g)	t_6 (min)
Magnetitzz, Maphlopha (RSA)	0,10015	0,00190	1,90%	+	0/20/-0,00002	↗	12/20/0,00002	↘	55/450/-0,00045	↑	127/915/0,00188	↑	355/20/0,00188	-	-	-	-
Magnetitzz, Thigeh Klie (SGA)	0,10008	-0,00190	-1,90%	-	0/21/0,00001	↗	12/21/0,00005	↗	18/78/0,00008	↘	64/560/-0,00046	↓	87/790/-0,00280	↑	125/940/-0,00180	↑	360/22/-0,00180
Magnetitzz, Afrika (DH)	0,10213	0,00235	2,30%	+	0/20/0,00000	→	14/20/0,00005	→	55/430/0,00005	↑	127/920/0,00261	↘	360/20/0,00240	-	-	-	-
Magnetitzz, Magnet Cove (IMF)	0,10030	0,00112	1,12%	+	0/19/0,00004	↘	12/21/-0,00004	↘	62/510/-0,00037	↑	127/925/0,00106	↗	360/20/0,00108	-	-	-	-
Magnetitzz, Guelb el Rhein (TK)	0,10052	0,00159	1,58%	+	0/20/-0,00001	↗	12/20/0,00005	↘	65/560/-0,00040	↑	127/920/0,00162	↗	360/21/0,00164	-	-	-	-
Skarnetz, Norwegen (IMF)	0,10088	-0,00034	-0,34%	-	0/21/-0,00001	↗	12/20/0,00001	↗	17/61/0,00003	↘	52/430/-0,00018	↓	84/740/-0,00152	↑	127/920/-0,00027	↘	355/20/-0,00032
Magnetitzz, Thiaba Chivru (RSA)	0,10040	-0,00415	-4,13%	-	0/21/-0,00007	→	14/20/-0,00007	→	55/420/-0,00400	↘	327/22/-0,00422	↘	-	-	-	-	-
Hämätitzz, Bafinland (SGA)	0,10083	-0,00021	-0,21%	-	0/21/0,00000	↑	13/21/0,00001	↗	100/912/-0,00019	↗	210/430/-0,00011	↘	360/19/-0,00020	-	-	-	-
Hämätitzz, Sishen (TK)	0,10064	-0,00058	-0,58%	-	0/21/-0,00004	↗	16/21/-0,00001	↘	80/680/-0,00044	↗	105/940/-0,00041	↘	360/25/-0,00059	-	-	-	-
Roter Glaskopf, Toullaine (IMF)	0,10054	-0,00207	-2,06%	-	0/19/0,00000	↘	13/20/0,00060	↓	65/550/-0,00163	↓	95/850/-0,00266	→	360/20/-0,00267	-	-	-	-
MIOX ME-400, Waldenstein (KMI)	0,10045	-0,00100	-1,00%	-	0/19/0,00000	→	14/20/0,00001	↘	116/1000/-0,00072	↘	360/20/-0,00099	-	-	-	-	-	-
Hämätitzz, Norwegen (DH)	0,10017	-0,00105	-1,05%	-	0/20/0,00008	↘	14/21/0,00000	↘	65/560/-0,00040	↘	110/960/-0,00099	↘	360/21/-0,00105	-	-	-	-
Hämätitzz, Carajas (DH)	0,10050	-0,00226	-2,25%	-	0/19/0,00000	↗	12/20/0,00001	↓	80/710/-0,00196	↘	115/1000/-0,00211	↘	360/21/-0,00227	-	-	-	-
Hämätitzz, Minas Gerais (DH)	0,10116	-0,00166	-1,64%	-	0/19/-0,00001	→	12/20/-0,00001	↓	60/460/-0,00133	↘	90/810/-0,00162	↘	360/20/-0,00170	-	-	-	-
Hämätitzz, n. s. (AMR)	0,10089	-0,00494	-4,90%	-	0/20/-0,00008	↓	12/21/-0,00016	↓	65/560/-0,00455	↘	115/1000/-0,00505	↘	360/21/-0,00510	-	-	-	-
Bänderseenerz, Bogaladhi (RSA)	0,10045	0,00112	1,11%	+	0/21/-0,00005	↘	15/21/-0,00013	↘	60/560/-0,00034	↑	135/860/0,00108	↘	360/20/0,00101	-	-	-	-
Oolithisches Eisenerz, Haverdahnwiese (IMF)	0,10038	-0,01373	-13,7%	-	0/21/0,00000	↘	12/21/0,00012	↓	32/220/-0,00135	↓	44/350/-0,00900	↓	71/610/-0,01265	↓	80/700/-0,01385 ⁽¹⁾	-	-
Oolithisches Eisenerz, n. s. (AMR)	0,10244	-0,01260	-12,3%	-	0/19/-0,00004	↘	12/20/-0,00012	↓	75/630/-0,01235	↘	235/110/-0,01248 ⁽²⁾	-	-	-	-	-	-
Oolithisches Eisenerz, Haverdahnwiese (SGA)	0,10132	-0,01330	-13,1%	-	0/19/-0,00004	→	14/20/-0,00005	↓	55/440/-0,00738	↓	96/850/-0,01321	↘	187/340/-0,01325 ⁽³⁾	-	-	-	-
Ilmenitzz, Egersund (IMF)	0,10056	0,00293	2,91%	+	0/21/-0,00003	↗	13/20/0,00001	↘	61/520/-0,00010	↑	122/975/0,00298	↘	360/20/0,00294	-	-	-	-
Ilmenitzz, n. s. (IFK)	0,10151	0,00211	2,08%	+	0/20/-0,00005	↗	12/20/0,00002	↘	55/470/-0,00019	↑	128/915/0,00230	↘	343/21/0,00209	-	-	-	-
Ilmenitzz, Capel (IFK)	0,10029	0,00020	0,20%	+	0/22/-0,00007	→	17/22/-0,00007	↓	68/560/-0,00118	↑	127/950/0,00024	↘	360/21/0,00012	-	-	-	-

Legende:

Gewichtsveränderung Δm : starker Masseverlust = ↓, geringer Masseverlust = ↘, Gleichbleiben der Masse = →, geringe Massenzunahme = ↗, starke Massenzunahme = ↑

Tab.

7-1

Synopse der Thermogramme der in der Thermowaage auf 1000 °C erhitzten und kontrolliert wieder abgekühlten Proben in Tabellendarstellung. Der Punkt t_0 zeigt die Messwerte zum Start der Messaufzeichnung, t_1 zeigt die Messwerte zum Beginn des Aufheizprozesses. Die folgenden Punkte markieren Messpunkte, an denen sich Änderungen der Steigung der Gewichtskurve ergeben. Die Richtung und die Stärke der jeweiligen Gewichtsveränderung (Δm_0 bis Δm_5), ob positiv oder negativ, zeigen die Pfeile in den grauen Spalten an. Die roten Markierungen zeigen an, dass die Maximaltemperatur von 1000 °C vor dem betreffenden Messzeitpunkt (t_n) erstmalig erreicht worden ist. ⁽¹⁾, ⁽²⁾ und ⁽³⁾ zeigen Messzeitpunkte auf, an denen der Messbereich der TGA verlassen wurde. Eine weitere Spalte zeigt, ob die Gewichtsveränderung insgesamt (Δm_{ges}) positiv (+) oder negativ (-) verlaufen ist.

7.1.2 Reaktivität der Proben beim langsamen Abkühlvorgang auf Raumtemperatur

Es sollte durch Betrachtung der Thermogramme in Tabellendarstellung (s. Tab. 7-2) untersucht werden, ob die Proben während des Abkühlens auf Raumtemperatur weiterreagieren. Dies lässt sich anhand der Gewichtsveränderung Δm_{\max} , zwischen den letzten beiden Werten der jeweiligen Messung (t_{\max} und $t_{\max-1}$), indirekt feststellen.

Probenbezeichnung	$t_{\max-2} - t_{\max-1}$ $\Delta m_{\max-1}$	$t_{\max-1}$ (min)/(°C)/(g)	$t_{\max-1} - t_{\max}$ Δm_{\max} (g)	t_{\max} (min)/(°C)/(g)
Magnetitierz, Maphopha (RSA)	↑	127/915/0,00188	→ 0,00000	355/20/0,00188
Magnetitierz, Thàch Khê (SGA)	↗	125/940/-0,00180	→ 0,00000	360/22/-0,00180
Magnetitierz, Afrika (DH)	↑	130/915/0,00264	↘ -0,00024	360/20/0,00240
Magnetitierz, Magnet Cove (IMI)	↑	127/925/0,00106	↗ 0,00002	360/20/0,00108
Magnetitierz, Guelb el Rhein (TK)	↑	127/920/0,00162	↗ 0,00002	360/21/0,00164
Skarnerz, Norwegen (IMI)	↑	127/920/-0,00027	↘ -0,00005	355/20/-0,00032
Magnetitierz, Thaba Chweu (RSA)	↓	55/420/-0,00400	↘ -0,00022	327/22/-0,00422
Hämatitierz, Baffinland (SGA)	↗	210/430/-0,00011	↘ -0,00009	360/19/-0,00020
Hämatitierz, Sishen (TK)	↗	105/940/-0,00041	↘ -0,00018	360/25/-0,00059
Roter Glaskopf, Toulkine (IMI)	↓	95/850/-0,00266	→ -0,00001	360/20/-0,00267
MIOX ME400, Waldenstein (KMI)	↘	116/1001/-0,00072	↘ -0,00027	360/20/-0,00099
Hämatitierz, Norwegen (DH)	↘	110/960/-0,00099	↘ -0,00006	360/21/-0,00105
Hämatitierz, Carajás (DH)	↘	115/1001/-0,00211	↘ -0,00016	360/21/-0,00227
Hämatitierz, Minas Gerais (DH)	↘	90/810/-0,00162	↘ -0,00008	360/20/-0,00170
Hämatitierz, n. n. s. (AMR)	↘	115/1001/-0,00505	↘ -0,00005	360/21/-0,00510
Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA)	↑	135/860/0,00108	↘ -0,00009	360/20/0,00101
Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (IMI)	↓	71/610/-0,01265	↓ -0,00120	80/700/-0,01385 ⁽¹⁾
Oolithisches Eisenerz, n. n. s. (AMR)	↓	75/630/-0,01235	↘ -0,00013	235/110/-0,01248 ⁽²⁾
Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA)	↓	96/850/-0,013219	↘ -0,00006	187/340/-0,01325 ⁽³⁾
Ilmenitierz, Egersund (IMI)	↑	122/975/0,00298	↘ -0,00004	360/20/0,00294
Ilmenitierz, n. n. s. (IFK)	↑	128/915/0,00230	↘ -0,00021	343/21/0,00209
Ilmenitierz, Capel (IFK)	↑	127/950/0,00024	↘ -0,00012	360/21/0,00012

Legende:

Gewichtsveränderung Δm : starker Masseverlust = ↓, geringer Masseverlust = ↘, Gleichbleiben der Masse = →, geringe Massezunahme = ↗, starke Massezunahme = ↑

Tab. 7-2 Synopsis der jeweils letzten zwei Messpunkte der Thermogramme der in der Thermowaage auf 1000 °C erhitzten und kontrolliert wieder abgekühlten Proben in Tabellendarstellung. Der Punkt t_{\max} zeigt die Messwerte zum Ende der Messaufzeichnung. $t_{\max-1}$ zeigt die Messwerte an dem jeweiligen Punkt, an dem sich die Steigung der Gewichtskurve zum letzten Mal signifikant verändert hat. Die Richtung und die Stärke der jeweiligen Gewichtsveränderung ($\Delta m_{\max-1}$ bis Δm_{\max}), ob positiv oder negativ, zeigen die Pfeile in den grauen Spalten an. Die roten Markierungen zeigen an, dass die Maximaltemperatur von 1000 °C vor dem betreffenden Messzeitpunkt (t_n) erstmalig erreicht worden ist. ⁽¹⁾, ⁽²⁾ und ⁽³⁾ zeigen Messzeitpunkte auf, an denen der Messbereich der TGA verlassen wurde.

Bei den Proben aus der Klasse der Magnetit-dominierten Eisenerze liegen am Punkt $t_{\max-1}$ an der Probe Temperaturen von 915 bis 940 °C (nach Überschreitung der Haltephase) vor. Die Proben reagierten demnach bis zum Erreichen dieses Temperaturbereichs. Die Proben Magnetiterz, Maphopha (RSA), Magnetiterz und Thạch Khê (SGA), Magnetiterz, Magnet Cove (IMI), Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK) und Skarnerz, Norwegen (IMI) zeigten keine signifikante Masseveränderung. Die Probe Magnetiterz, Afrika (DH) zeigt ein Δm_{\max} von -0,00024 g. Magnetiterz, Thaba Chweu (RSA) liegt $t_{\max-1}$ bei 420 °C, vergleichbar mit der Probe Hämatiterz, Baffinland (SGA).

Alle Proben der Hämatit-dominierten Eisenerze zeigen Gewichtsverluste bei Δm_{\max} bis maximal -0,00027 g. In einigen Fällen (Hämatiterz, Sishen (TK), Roter Glaskopf, Toulkine (IMI), Hämatiterz, Norwegen (DH) und Hämatiterz, Minas Gerais (DH)) liegt der Punkt $t_{\max-1}$ vor dem Erreichen der Maximaltemperatur bei Werten zwischen 810 und 960 °C. Bei Hämatiterz, Baffinland (SGA) liegt $t_{\max-1}$ bei 430 °C. Bei den drei verbleibenden Proben dieser Klasse bei 1001 °C. Die Werte sind weitaus weniger homogen als bei den Magnetit-dominierten Eisenerzen.

Bei den Nebengestein-dominierten Eisenerzen zeigt Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA) $t_{\max-1}$ bei 860 °C nach der Haltephase, was an Magnetiterz, Maphopha (RSA) erinnert. Bei den Proben der drei oolithischen Eisenerze wurde der Messbereich der TGA verlassen, weshalb keine Aussage getroffen werden kann.

Die drei Proben der Ilmenit-dominierten Eisenerze zeigen den Punkt $t_{\max-1}$ zwischen 915 und 975 °C nach dem Beenden der Haltezeit. Das Abkühlverhalten ist nur bedingt vergleichbar. Ilmeniterz, Egersund (IMI) zeigt keine signifikante Masseveränderung. Bei den anderen beiden Proben fällt Δm_{\max} um Werte von -0,00012 g (Ilmeniterz, Capel (IFK)) und -0,00021 g (Ilmeniterz, n. n. s. (IFK)).

Von 22 untersuchten Substanzen zeigten somit nur sehr wenige signifikante Masseveränderungen (Magnetiterz, Afrika (DH), Hämatiterz, Sishen (TK), MIOX ME400, Waldenstein (KMI), Hämatiterz, Carajás (DH), Magnetiterz, Thaba Chweu (RSA), Ilmeniterz, n. n. s. (IFK) und Ilmeniterz, Capel (IFK)). Die größten Δm_{\max} treten bei den Proben Ilmeniterz, n. n. s. (IFK) mit -0,00021 g, Magnetiterz, Afrika (DH) mit -0,00024 g und MIOX ME400, Waldenstein (KMI) mit -0,00027 g auf. Die Größenordnung dieser Gewichtsveränderungen liegt damit insgesamt betrachtet in einem sehr niedrigen Bereich.

7.2 Ergebnisse der mineralogischen Analyse

7.2.1 Gewichtsveränderungen der erhitzten ggü. den aufbereiteten Rohproben

Tab. 7-3 erlaubt den direkten Vergleich der mit Fein- und Thermowaage ermittelten Gesamtmasseänderungen (Δm_{ges}) aller Proben aus der Vorstudie. Da die Versuche teilweise mehrfach durchgeführt wurden, konnten Mittelwerte bestimmt werden, um die Genauigkeit ggü. Einzelwerten zu erhöhen. Bezüglich der Daten der Thermowaage wurden darüber hinaus mittels Nullkurve korrigierte (s. Tab. 7-1) den unkorrigierten Werten, die direkt aus den Thermogrammen ausgelesen wurden, gegenübergestellt. Das in Kapitel 7.1 für jede Probe ausgewertete Thermogramm ist in Tab. 7-3 durch die Hervorhebung der jeweiligen Probennummer kenntlich gemacht.

Der Vergleich der drei genannten Erhebungsverfahren zeigt, dass die Masseveränderungen (Δm_{ges}) pro Probe von der Tendenz her jeweils ein gleichlautendes Ergebnis liefern (positiv oder negativ). Es zeigt sich zudem, dass die Werte von Fein- und Thermowaage, mit sehr wenigen Ausnahmen, nah beieinanderliegen, was auf eine hohe Messgenauigkeit insgesamt schließen lässt. Die mittels Feinwaage gemessenen Werte werden jedoch nicht immer von den Daten der Thermowaage bestätigt, so liegt Δm_{ges} bei Magnetit, Afrika (DH) um ca. 1 % niedriger als der mit der TGA gemessene Wert. Eine noch größere Abweichung (ca. 1,6 % korrigiert, bzw. 1,3 % unkorrigiert) tritt nur bei der Probe Roter Glaskopf, Toulkine (IMI) auf. Gerade bei Proben, die den Messbereich der TGA verlassen haben, liefert die Feinwaage die fehlenden Werte, so liegt Δm_{ges} bei Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (IMI) bei -16,7 %, bei Oolithisches Eisenerz, n. n. s. (AMR) bei -14,0 % und Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA) bei -14,2 %.

Der größte Masseverlust tritt damit in der Klasse der Nebengestein-dominierten Eisenerze bei der Probe Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (IMI) auf. Die größte Massezunahme ist in der Klasse der Ilmenit-dominierten Eisenerze bei Ilmeniterz, Egersund (IMI) mit 3,1 % (Feinwaage) zu verzeichnen.

Tab. 7-3

Gegenüberstellung der Gesamt- massänderung (Δm_{ges}) mittels der Feinwaage ermittelten Einwaage vor und nach dem Erhitzen der Probe auf 1000 °C in der Thermowaage mit den aufgezzeichneten Werten der TGA. Die aus den Thermogrammen gewonnenen Werte sind einmal mittels Nullmessung korrigiert und zudem unkorrigiert angegeben. Die prozentuale Angabe von Δm_{ges} erfolgt unter Einbeziehung des Messwerts der Feinwaage vor Einbringung der Probe in die TGA. Die jeweils rechte Spalte der drei Messverfahren zeigt, ob die Gewichtsveränderung insgesamt (Δm_{ges}) positiv oder negativ verlaufen ist. Die grau hinterlegte Probennummer der jeweiligen Probe in Kapitel 7.1 besprochen wurde.

Probe Nr. Bezeichnung	Einwaage vor TGA nach TGA		Feinwaage				Thermowaage (korrigierte Werte)				Thermowaage (unkorrigierte Werte)			
	(g)	(g)	Δm_{ges} (g)	Δm_{ges} (%)	Mittelwert Δm_{ges} (%)	Δm_{ges} pos. (+) o. neg. (-)	Δm_{ges} (g)	Δm_{ges} (%)	Mittelwert Δm_{ges} (%)	Δm_{ges} pos. (+) o. neg. (-)	Δm_{ges} (g)	Δm_{ges} (%)	Mittelwert Δm_{ges} (%)	Δm_{ges} pos. (+) o. neg. (-)
1 Magnetierz, Maphopha (RSA)	0,10023	0,10210	0,00187	1,87%	1,82%	+	0,00197	1,97%	1,92%	+	0,00205	2,05%	1,97%	+
2 Magnetierz, Thach Klie (SGA)	0,10040	0,09897	0,00143	-1,42%	-1,66%	-	-0,00178	-1,78%	-1,78%	-	-0,00172	-1,71%	-1,78%	-
1 Magnetierz, Afrika (DH)	0,10213	0,10330	0,00117	1,15%	1,26%	+	0,00235	2,30%	2,33%	+	0,00240	2,35%	2,37%	+
2 Magnetierz, Magnet Cove (IMJ)	0,10157	0,10297	0,00140	1,38%	1,45%	+	0,00109	1,09%	1,09%	+	0,00112	1,12%	1,12%	+
1 Magnetierz, Guelb el Rhein (TFK)	0,10000	0,10175	0,00175	1,75%	1,68%	+	0,00159	1,58%	1,58%	+	0,00168	1,68%	1,62%	+
2 Skarnerz, Norwegen (IMJ)	0,10052	0,10213	0,00161	1,60%	-0,62%	-	-0,00034	-0,34%	-0,34%	-	-0,00062	-0,62%	-0,62%	-
1 Magnetierz, Thaba Chweu (RSA)	0,10040	0,09628	0,00412	-4,10%	-4,10%	-	-0,00424	-4,22%	-4,22%	-	-0,00417	-4,15%	-4,15%	-
2 Hamatierz, Batfjundland (SGA)	0,10064	0,10064	0,00000	0,00%	-0,12%	-	0,00000	0,00%	-0,10%	-	-0,00005	-0,05%	-0,11%	-
1 Hamatierz, Sichen (TFK)	0,10083	0,10059	0,00024	-0,24%	-0,61%	-	-0,00021	-0,21%	-0,58%	-	-0,00018	-0,17%	-0,77%	-
2 Roter Glaskopf, Toulkaite (IMJ)	0,10046	0,09977	0,00069	-0,69%	-3,68%	-	-0,00058	-0,58%	-2,06%	-	-0,00262	-2,60%	-2,37%	-
1 MIOX ME400, Waldenstein (KMI)	0,10064	0,09675	0,00389	-3,87%	-1,25%	-	-0,00207	-2,06%	-0,98%	-	-0,00215	-2,14%	-0,90%	-
2 Hamatierz, Norwegen (DH)	0,10054	0,09702	0,00352	-3,50%	-1,67%	-	-0,00098	-0,98%	-0,72%	-	-0,00110	-1,09%	-0,90%	-
1 Hamatierz, Minas Geras (DH)	0,10045	0,09919	0,00126	-1,25%	-0,90%	-	-0,00077	-0,77%	-0,72%	-	-0,00072	-0,72%	-0,72%	-
2 Hamatierz, Canajás (DH)	0,10119	0,09830	0,00289	-2,86%	-0,77%	-	-0,00040	-0,40%	-0,72%	-	-0,00071	-0,71%	-1,03%	-
1 Hamatierz, n. s. (AMR)	0,10028	0,09938	0,00090	-0,90%	-2,44%	-	-0,00105	-1,05%	-2,25%	-	-0,00136	-1,36%	-2,24%	-
2 Bändereisenerz, Bogalhadí (RSA)	0,10017	0,09926	0,00091	-0,91%	-16,7%	-	-0,00226	-2,25%	-13,68%	-	-0,00220	-2,19%	-12,5%	-
1 Oolithisches Eisenerz, Haverdahlweise (SGA)	0,10050	0,09824	0,00226	-2,25%	-14,0%	-	-0,00234	-2,32%	-12,30%	-	-0,00231	-2,29%	-12,4%	-
2 Oolithisches Eisenerz, n. s. (AMR)	0,10087	0,09841	0,00246	-2,44%	-14,2%	-	-0,00160	-1,58%	-13,1%	-	-0,00194	-1,92%	-12,4%	-
1 Ilmenitierz, Egersund (IMJ)	0,10116	0,09941	0,00175	-1,73%	-14,0%	-	-0,00167	-1,66%	-13,1%	-	-0,00201	-2,00%	-12,4%	-
2 Ilmenitierz, n. s. (IFK)	0,10052	0,09847	0,00205	-2,04%	-14,0%	-	-0,00507	-5,03%	-5,03%	-	-0,00505	-5,01%	-5,01%	-
1 Ilmenitierz, Capel (IFK)	0,10089	0,09575	0,00514	-5,09%	-16,7%	-	0,00070	0,70%	0,91%	+	0,00069	0,69%	0,68%	+
2 Oolithisches Eisenerz, n. s. (AMR)	0,10020	0,10115	0,00095	0,95%	0,93%	+	0,00112	1,11%	1,11%	+	0,00067	0,67%	0,67%	+
1 Oolithisches Eisenerz, Haverdahlweise (IMJ)	0,10045	0,10136	0,00091	0,91%	-16,7%	-	-0,01373	-13,68%	-13,7%	-	<-0,01256 ⁽¹⁾	<-12,5%	<-12,5%	-
2 Oolithisches Eisenerz, n. s. (AMR)	0,10038	0,08562	0,01676	-16,7%	-14,0%	-	-0,01260	-12,30%	-12,3%	-	<-0,01256 ⁽¹⁾	<-12,3%	<-12,4%	-
1 Oolithisches Eisenerz, Haverdahlweise (SGA)	0,10244	0,09847	0,01397	-13,6%	-14,0%	-	-	-	-	-	<-0,01256 ⁽¹⁾	<-12,3%	<-12,4%	-
2 Oolithisches Eisenerz, n. s. (AMR)	0,10080	0,08641	0,01439	-14,3%	-14,2%	-	-	-	-	-	<-0,01256 ⁽¹⁾	<-12,3%	<-12,4%	-
1 Oolithisches Eisenerz, Haverdahlweise (SGA)	0,10190	0,08725	0,01465	-14,4%	-14,2%	-	-0,01330	-13,13%	-13,1%	-	0,00259	2,58%	2,58%	+
2 Oolithisches Eisenerz, Haverdahlweise (IMJ)	0,10132	0,08710	0,01422	-14,0%	-14,2%	-	0,00293	2,91%	2,91%	+	0,00190	1,87%	2,60%	+
1 Ilmenitierz, Egersund (IMJ)	0,10056	0,10365	0,00309	3,07%	3,07%	+	0,00211	2,08%	2,08%	+	0,00337	3,33%	3,33%	+
2 Ilmenitierz, n. s. (IFK)	0,10151	0,10283	0,00132	1,30%	1,46%	+	0,00012	0,12%	0,19%	+	0,00020	0,20%	0,27%	+
1 Ilmenitierz, n. s. (IFK)	0,10117	0,10281	0,00164	1,62%	0,08%	+	0,00026	0,26%	0,26%	+	0,00035	0,35%	0,35%	+
2 Ilmenitierz, Capel (IFK)	0,10029	0,10029	0,00000	0,00%	0,08%	+	0,00016	0,16%	0,16%	+	0,00016	0,16%	0,16%	+

7.2.2 Untersuchung der Veränderung der Mineralgehalte der erhitzten ggü. den aufbereiteten Rohproben mittels Röntgenpulverdiffraktometrie

Nach Entnahme der Proben aus der Thermowaage nach deren Erhitzen auf 1000 °C wurden diese zuerst mittels XRD untersucht (s. Kap. 5.1.5.2). Von Relevanz war hierbei, welche Mineralphasen nach dem Erhitzen vorliegen und inwiefern sich das Material ggü. dem Material vor Einbringung in die TGA verändert hat (s. Kap. 5.2.4.1). Im Folgenden werden die vier definierten Materialklassen getrennt voneinander behandelt.

Tab. 0-8 im Anhang zeigt eine Synopse der quantifizierten Mineralphasengehalte mittels RIR-Methode aller Magnetit-dominierten, Hämatit-dominierten, Nebengestein-dominierten und Ilmenit-dominierten Eisenerze (Kornfraktion 125 bis 250 µm) mittels XRD (40 kV Röhrenspannung, 30 mA Röhrenstrom, CuK_α -Strahlung 1,5418 Å) nach dem Erhitzen auf 1000 °C unter Luftatmosphäre in der Thermowaage.

Im Folgenden werden die Mineralbestände der einzelnen Proben nach den vier Klassen getrennt behandelt und Veränderungen ggü. dem Rohmaterial (s. Kap. 6.7) herausgearbeitet.

Die in Tab. 7-4 eingetragenen Proben sind **Magnetit-dominierte Eisenerze**. Keine der Proben liegt nach der Behandlung der Vorstudie monomineralisch vor. Neben hohen Hämatitgehalten (56 bis 93 Gew.-%) treten je nach Probe weitere CLC-aktive Minerale, wie Magnetit (7 bis 30 Gew.-%) und Pseudobrookit (24 Gew.-%) auf. Die CLC-inaktiven Minerale Quarz (6 bis 13 Gew.-%), Rutil (6 Gew.-%), Periklas (9 Gew.-%) und Fluorit (7 Gew.-%) sind ebenso in einigen Proben enthalten. TiO_2 kann in den Modifikationen Rutil, Brookit und Anatas auftreten. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Temperaturbereichen ist Rutil die stabile Mineralphase (vgl. Nie et al. 2009).

Im Vergleich mit Tab. 6-6 und der Ursprungszusammensetzung zeigt sich, dass bei allen Proben eine Umwandlung von Magnetit in Hämatit stattgefunden hat. Diese scheint jedoch unterschiedlich stark abgelaufen zu sein. Im Fall der Proben Magnetiterz, Maphopha (RSA) und Magnetiterz, Thaba Chweu (RSA) war sie vollständig, bei allen anderen Proben nicht, hier liegt Magnetit mit Gehalten zwischen 7 und 30 Gew.-% vor. Der ursprünglich in der Probe Magnetiterz, Maphopha (RSA) enthaltene Ilmenit ist nach dem Erhitzen nicht mehr nachweisbar, stattdessen sind die Titanminerale Pseudobrookit (Fe_2TiO_5) und Rutil vorhanden. Auch Chlorit und Dolomit sind nach dem Erhitzen nicht mehr nachweisbar. Für Dolomit sind nun stattdessen die Umwandlungsprodukte Periklas (MgO) und Calciumoxid (CaO) nachweisbar. Fluorit und Quarz liegen weiterhin in den Proben vor, in denen diese ursprünglich auch vorhanden war. Bei den Proben Magnetiterz, Afrika (DH) und Magnetiterz, Thaba Chweu (RSA) mussten die Werte für Quarz analog Kap. 6.7

korrigiert werden, da auch hier aufgrund von Mikroabsorbtionseffekten eine Überbetonung von Quarz stattfand. Unkorrigiert hätten die Quarzgehalte 13 bzw. 67 Gew.-% Quarz entsprochen. Im Falle der Probe Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK) war vgl. mit deren aufbereiteter Rohprobe keine Korrektur mehr erforderlich gewesen.

Probenbezeichnung	Mineralbestand							
	Magnetit (Gew.-%)	Hämatit (Gew.-%)	Pseudo- brookit (Gew.-%)	Rutil (Gew.-%)	Quarz (Gew.-%)	Periklas (Gew.-%)	Calcium- oxid (Gew.-%)	Fluorit (Gew.-%)
Magnetiterz, Maphopha (RSA)	–	70	24	6	–	–	–	–
Magnetiterz, Thạch Khê (SGA)	15	74	–	–	–	9	2	–
Magnetiterz, Afrika (DH)	17	76	–	–	7 ⁽¹⁾	–	–	–
Magnetiterz, Magnet Cove (IMI)	7	93	–	–	–	–	–	–
Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK)	17	77	–	–	6	–	–	–
Skarnerz, Norwegen (IMI)	30	56	–	–	7	–	–	7
Magnetiterz, Thaba Chweu (RSA)	–	87	–	–	13 ⁽¹⁾	–	–	–

Legende:
Magnetit: Fe₃O₄, Hämatit: Fe₂O₃, Pseudobrookit: Fe₂TiO₅, Rutil: TiO₂, Quarz: SiO₂, Periklas: MgO,
Calciumoxid: CaO, Fluorit: CaF₂

Tab. 7-4 Quantifizierte Mineralphasengehalte (RIR-Methode) der Magnetit-dominierten Eisenerze (Kornfraktion 125 bis 250 µm) mittels XRD (40 kV Röhrenspannung, 30 mA Röhrenstrom, CuK_α-Strahlung 1,5418 Å) nach dem Erhitzen auf 1000 °C unter Luftatmosphäre in der Thermowaage. Grau hinterlegt sind Minerale, die CLC-aktive Komponenten enthalten. ⁽¹⁾ bezeichnet Werte, die aufgrund von Mikroabsorbtionseffekten bei Quarz korrigiert wurden.

Die in Tab. 7-5 eingetragenen Ergebnisse beziehen sich auf **Hämatit-dominierte Eisenerze**. Keine der Proben liegt nach der Behandlung der Vorstudie monomineralisch vor. Als CLC-aktives Mineral ist allein Hämatit (86 bis 98 Gew.-%) vorhanden und zwar in allen Proben. Die CLC-inaktiven Komponenten sind Quarz (2 bis 14 Gew.-%), der in allen Proben enthalten ist, eine metastabile Phase, die entwässerten Biotit darstellt (5 Gew.-%) in einer und Calciumoxid (1 bis 3 Gew.-%) in zwei Proben.

Verglichen mit Tab. 6-7 und der Ursprungszusammensetzung zeigt sich, dass bei allen Proben, die als CLC-aktive Komponenten Magnetit und Goethit enthielten, diese nun nicht mehr nachweisbar sind. Von den CLC-inaktiven ist Quarz weiterhin als solcher vorhanden, im Falle von Dolomit und Calcit ist deren Zerfallsprodukt Calciumoxid nachweisbar. Die Quarzgehalte mussten bei den Proben Hämatiterz, Baffinland (SGA) und Hämatiterz, Minas Gerais (DH) korrigiert werden. Unkorrigiert hätten diese 17 bzw. 20 Gew.-% betragen. Eine Korrektur war indes bei MIOX ME400, Waldenstein (KMI) mit 2 Gew.-% Quarz nach dem Erhitzen nicht mehr erforderlich gewesen.

Probenbezeichnung	Mineralbestand			
	Hämatit (Gew.-%)	Quarz (Gew.-%)	Calcium- oxid (Gew.-%)	Biotit (entw.) (Gew.-%)
Hämatiterz, Baffinland (SGA)	98	2 ⁽¹⁾	–	–
Hämatiterz, Sishen (TK)	97	3	–	–
Roter Glaskopf, Toulkine (IMI)	95	2	3	–
MIOX ME400, Waldenstein (KMI)	97	2	1	–
Hämatiterz, Norwegen (DH)	89	6	–	5
Hämatiterz, Carajás (DH)	97	3	–	–
Hämatiterz, Minas Gerais (DH)	95	5 ⁽¹⁾	–	–
Hämatiterz, n. n. s. (AMR)	86	14	–	–

Legende:
Hämatit: Fe₂O₃, Quarz: SiO₂, Calciumoxid: CaO,
Biotit (entwässert): K(Mg,Fe)₃(AlSi₃O₁₁)(F)₂

Tab. 7-5

Quantifizierte Mineralphasengehalte (RIR-Methode) der Hämatit-dominierten Eisenerze (Kornfraktion 125 bis 250 µm) mittels XRD (40 kV Röhrenspannung, 30 mA Röhrenstrom, CuK_α-Strahlung 1,5418 Å) nach dem Erhitzen auf 1000 °C unter Luftatmosphäre in der Thermowaage. Grau hinterlegt sind Minerale, die CLC-aktive Komponenten enthalten. ⁽¹⁾ bezeichnet Werte, die aufgrund von Mikroabsorptionseffekten bei Quarz korrigiert wurden.

Die in Tab. 7-6 eingetragenen Proben gehören zur Gruppe der **Nebengestein-dominierten Eisenerze**. Keine der Proben liegt nach Behandlung der Vorstudie monomineralisch vor. Als CLC-aktives Mineral ist Hämatit (57 bis 87 Gew.-%) vorhanden. Die einzige CLC-inaktive Komponente ist Quarz (20 bis 43 Gew.-%), welcher in allen Proben enthalten ist. Ebenso CLC-inaktives Calciumoxid ist mit Gehalten von zwischen 5 und 6 Gew.-% in zwei Oolithischen Eisenerzproben nachweisbar.

Probenbezeichnung	Mineralbestand		
	Hämatit (Gew.-%)	Quarz (Gew.-%)	Calciumoxid (Gew.-%)
Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA)	57	43 ⁽¹⁾	–
Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (IMI)	75	20	5
Oolithisches Eisenerz, n. n. s. (AMR)	87	13 ⁽¹⁾	–
Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA)	74	20 ⁽¹⁾	6

Legende:
Hämatit: Fe₂O₃, Quarz: SiO₂, Calciumoxid: CaO

Tab. 7-6

Quantifizierte Mineralphasengehalte (RIR-Methode) der Nebengestein-dominierten Eisenerze (Kornfraktion 125 bis 250 µm) mittels XRD (40 kV Röhrenspannung, 30 mA Röhrenstrom, CuK_α-Strahlung 1,5418 Å) nach dem Erhitzen auf 1000 °C unter Luftatmosphäre in der Thermowaage. Grau hinterlegt sind Minerale, die CLC-aktive Komponenten enthalten. ⁽¹⁾ bezeichnet Werte, die aufgrund von Mikroabsorptionseffekten bei Quarz korrigiert wurden.

Verglichen mit Tab. 6-8 und der Ursprungszusammensetzung sind Goethit, Siderit, Calcit und Chlorit nach dem Erhitzen nicht mehr enthalten. Für Calcit ist dessen Zerfallsprodukt Calciumoxid nachweisbar. Bei den folgenden Proben wurde eine Korrektur der Quarzgehalte erforderlich: Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA), Oolithisches Eisenerz, n. n. s. (AMR) und Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA). Diese hätten unkorrigiert mit 70, 31 und 36 Gew.-% bei signifikant höheren

Werten gelegen. Bei Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (IMI) lag der Quarzgehalt auf dem Niveau der unaufbereiteten Rohprobe.

Probenbezeichnung	Mineralbestand			
	Hämatit (Gew.-%)	Pseudo- brookit (Gew.-%)	Rutil (Gew.-%)	Plagioklas (Gew.-%)
Ilmeniterz, Egersund (IMI)	12	69	7	12
Ilmeniterz, n. n. s. (IFK)	6	69	25	–
Ilmeniterz, Capel (IFK)	12	60	28	–

Legende:
 Hämatit: Fe_2O_3 , Pseudobrookit: Fe_2TiO_5 , Rutil: TiO_2 ,
 Plagioklas: $(\text{Ca},\text{Na})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_8$

Tab. 7-7 Quantifizierte Mineralphasengehalte (RIR-Methode) der Ilmenit-dominierten Eisenerze (Kornfraktion 125 bis 250 μm) mittels XRD (40 kV Röhrenspannung, 30 mA Röhrenstrom, CuK_α -Strahlung 1,5418 Å) nach dem Erhitzen auf 1000 °C unter Luftatmosphäre in der Thermowaage. Grau hinterlegt sind Minerale, die CLC-aktive Komponenten enthalten. ⁽¹⁾ bezeichnet Werte, die aufgrund von Mikroabsorptionseffekten korrigiert werden mussten.

Die Mineralphasen, die in den **Ilmenit-dominierten Eisenerzen** auftreten, sind in Tab. 7-7 zusammengefasst. Keine der Proben liegt nach Behandlung der Vorstudie monomineralisch vor. Hämatit (6 bis 12 Gew.-%) und Pseudobrookit (60 bis 69 Gew.-%) sind in allen Proben vorhanden, ebenso Rutil (7 bis 28 Gew.-%). Plagioklas (12 Gew.-%) konnte in einer Probe nachgewiesen werden.

Verglichen mit Tab. 6-9 und der Ursprungszusammensetzung ist

Ilmenit nach dem Erhitzen nicht mehr nachweisbar, hingegen die Titanminerale Pseudobrookit und Rutil. Rutil lag ursprünglich nur in den Proben Ilmeniterz, n. n. s. (IFK) und Ilmeniterz, Capel (IFK) in relativ geringen Gehalten vor. Bei diesen Proben hat der Rutilgehalt um ein Vielfaches zugenommen. Bei der Probe Ilmeniterz, Egersund (IMI) stieg der Rutilgehalt in geringerem Umfang an. Der Plagioklasgehalt in der Probe Ilmenit, Egersund (IMI) blieb hingegen weitestgehend erhalten. Hämatit ist weitestgehend in vergleichbaren Mengen wie in den Ausgangsproben vorhanden.

7.2.3 Weitere Eingrenzung der Probenauswahl aufgrund hoher Redundanz der Mineralgehalte

Nach dem Vorliegen einer breiten Datenlage zum Rohmaterial und der Untersuchungsergebnisse an diesem Punkt der Vorstudie, können nun Aussagen getroffen werden, welche Substanzen im Zuge einer weiteren Eingrenzung ab hier nicht mehr weiter erforscht werden. Gleichwohl werden alle Proben im Kapitel 7.3 nochmals besprochen und die Auswahl begründet. Eine größtmögliche Bandbreite verschiedenartiger eisenhaltiger Erze für die weiteren Untersuchungen konnte mit den folgenden 12 Proben erreicht werden:

1. **Magnetit-dominierte Eisenerze:** Magnetiterz, Maphopha (RSA), Magnetiterz, Thach Khê (SGA), Magnetiterz, Afrika (DH) und Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK)
2. **Hämatit-dominierte Eisenerze:** Hämatiterz, Baffinland (SGA), Hämatiterz, Sishen (TK), Roter Glaskopf, Toulkine (IMI), MIOX ME400, Waldenstein (KMI), Hämatiterz, Norwegen (DH)
3. **Nebengestein-dominierte Eisenerze:** Bändereisenerz, Bogatlatladi (RSA) und Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA)
4. **Ilmenit-dominierte Eisenerze:** Ilmeniterz, Capel (IFK)

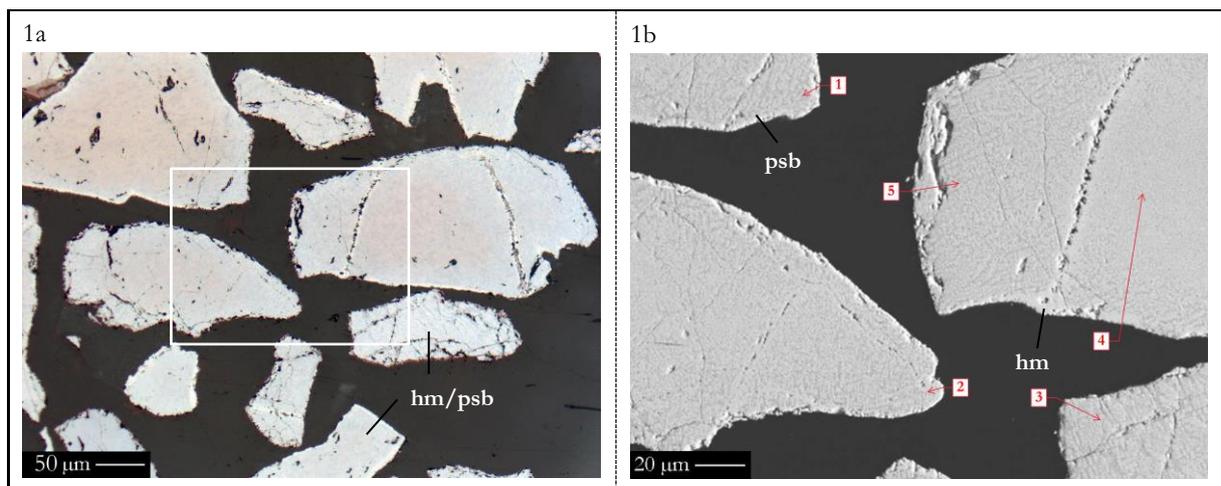
7.2.4 Ergebnisse der Auflicht- und Rasterelektronenmikroskopie und der EDS-Messungen mittels Elektronenstrahlmikrosonde zur Bestimmung der Veränderung in Textur und Mineralbestand der erhitzten ggü. den aufbereiteten Rohproben am Dickschliff verglichen mit den quantifizierten Mineralphasenverhältnissen aus der RIR-Methode mittels XRD

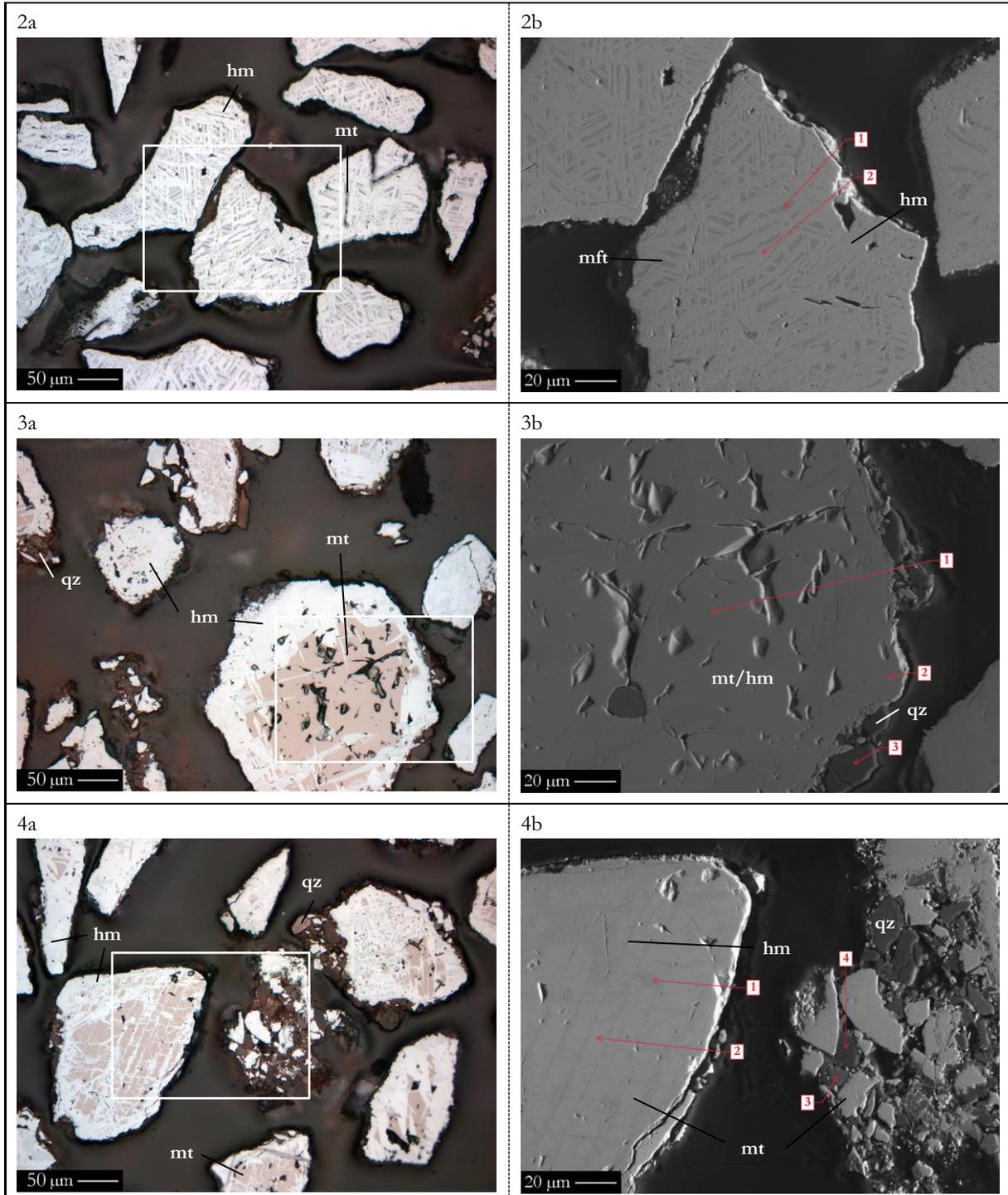
In einem weiteren Schritt wurden die in der TGA auf 1000 °C erhitzten Proben und nach erfolgter Dickschliffpräparation unter Auflicht mit einfach polarisiertem Licht (Kennung „a“) gemäß Kapitel 5.2.4.2 und in der Vergrößerung im Rückstreuелеktronenbild mittels REM (Kennung „b“) gemäß Kapitel 5.2.4.3 untersucht. Im Zentrum des Interesses lag hierbei, inwiefern sich das Material ggü. dem Ursprungsmaterial verändert hat und die Darstellung dieser Veränderungen mittels genannter bildgebender Verfahren. Zusätzlich zu den bildgebenden Verfahren wurden EDS-Analysen mit der EMS durchgeführt (s. Kap. 5.2.4.4). Die roten Markierungen in den Rückstreuелеktronenbildern bezeichnen dabei Regionen, in denen EDS-Messungen durchgeführt worden sind, die gemäß den bildgebenden Methoden identisch aufgebaut sein sollten (s. Kap. 6.9.1). Die Komplettübersicht der EDS-Messergebnisse ist im Anhang A in den Tab. 0-9 und Tab. 0-10 zusammengestellt. Diese sind getrennt nach Ergebnissen unter Einbeziehung des gemessenen und von der Software errechneten O₂-Gehaltes. Standardmäßig werden Messungen mit dem softwareseitig errechneten O₂-Gehalt verwendet.

Abb. 7-1 zeigt die Magnetit-dominierten Eisenerze, Abb. 7-2 die Hämatit-dominierten Eisenerze, Abb. 7-3 die Nebengestein-dominierten Eisenerze und Abb. 7-4 die Ilmenit-dominierten Eisenerze. Die Auswahl der gezeigten Proben beschränkt sich auf diejenigen, die in der Hauptstudie weiter untersucht werden sollen. Im Folgenden werden die vier Materialklassen getrennt voneinander behandelt.

7.2.4.1 Magnetit-dominierte Eisenerze nach dem Erhitzen auf 1000 °C in der TGA im Dickschliff

Das in Abb. 7-1 1a abgebildete **Magnetiterz, Maphoha (RSA)** zeigt unter Auflicht nur geringe Veränderungen ggü. dem Ausgangsmaterial (s. Abb. 6-5 1a). Eine Unterscheidung der im Gegensatz zum Ausgangsmaterial (Magnetit und Ilmenit) nun vorliegenden Minerale (Hämatit und Pseudobrookit) ist im Auflicht schwer möglich. Größtenteils sind weiterhin homogen aufgebaute Körner mit Durchmessern von 50 bis 250 μm zu finden, die einen eckigen Querschnitt aufweisen. Das Porenvolumen hat etwas zugenommen, es treten gehäuft gut erkennbare Risse auf, die sich teilweise durch ganze Körner erstrecken. Aufgrund des Elementkontrasts im Rückstreuелеktronenbild (s. Abb. 7-1 1b) ist mittels REM der Pseudobrookit hingegen vom Hämatit zu unterscheiden, so erscheint der Pseudobrookit in dunklerem grau und bildet eine Art Gitter zwischen dem Hämatit, wie dies Ilmenit als Ti-reiche Phase im aufbereiteten Rohmaterial getan hatte, der Magnetit umgab. Rutil tritt bevorzugt an den Kornrändern und entlang von Rissen auf. Bemerkenswert ist auch, dass Strukturen, die wie Risse erscheinen, eine Aneinanderreihung von Poren sein könnten, wie gut im Korn rechts oben zu erkennen ist. Die EDS-Daten lassen hingegen keine Unterscheidung der beiden Phasen zu, so liegen die Fe-Gehalte an den Messpunkten 1 bis 5 zwischen 52,4 und 54,6 Gew.-% und die Ti-Gehalte zwischen 10,2 bis 12,0 Gew.-% (s. Tab. 7-9). Auch wurden Al-Gehalte zwischen 0,86 und 1,89 Gew.-% und Mg-Gehalte zwischen 0,63 und 0,80 Gew.-% gemessen. Die Dichten der identifizierten Minerale befinden sich auf einem vergleichbaren Niveau (s. Tab. 5-5), weshalb sich die Mineralphasenverhältnisse leicht abschätzen lassen. Die mittels der XRD (s. Tab. 7-4) ermittelten, werden hierdurch bestätigt.





Legende:

hm = Hämatit, mft = Magnesioferrit, mt = Magnetit, psb = Pseudobrookit, qz = Quarz

Abb. 7-1 Die Abbildungen zeigen jeweils Objekte in Dickschliffen der Magnetit-dominierten Eisenerze nach dem Erhitzen auf 1000 °C unter Luftatmosphäre in der TGA a unter dem Auflichtmikroskop mit einfach polarisiertem Licht, b Rückstreuerelektronenbilder mit REM bei 500-facher Vergrößerung (20 kV Beschleunigungsspannung, C-Bedampfung), mit in roter Farbe markierten EDS-Messpunkten, der folgenden Proben: 1 Magnetitierz, Maphopha (RSA); 2 Magnetitierz, Thach Khê (SGA); 3 Magnetitierz, Afrika (DH); 4 Magnetitierz, Guelb el Rhein (TK). Die weißen Konturrahmen in den Abbildungen a begrenzen die vergrößerten Bildausschnitte in b.

Abb. 7-1 2a zeigt die Probe **Magnetiterz, Thạch Khê (SGA)**. Die abgebildeten Körner sind identisch aufgebaut, zeigen Zwillinglamellen von Hämatit (hellgrau) und Magnetit in verbliebenen Bereichen (mittelgrau), wobei Hämatit dominiert. Der ursprünglich vorliegende Magnetit (s. Abb. 6-5 2a) ist damit zu einem großen Teil verdrängt worden. Die Körner weisen weiterhin einen eckigen Querschnitt auf. Die Korndurchmesser liegen weiterhin zwischen ca. 100 und 250 μm . Einige Poren mit Durchmessern bis zu 50 μm treten innerhalb der Magnetitkörner auf. Dolomit ist nicht mehr erkennbar. In Abb. 7-1 2b ist der Elementkontrast zwischen Hämatit (hellgrau) und Magnetit (dunkelgrau) sehr deutlich. Die Zwillinglamellen von Hämatit sind gut ausgebildet, in den Zwischenräumen befindet sich Magnetit, was auch unter dem Auflicht (s. Abb. 7-1 2b) zu erkennen war. Im EDS-Messpunkt 1 liegen Fe-Gehalte von 56,9 Gew.-%, Mg-Gehalte von 10,2 Gew.-% und ein errechneter O_2 -Gehalt von 31,7 Gew.-% vor (s. Tab. 7-9). Periklas und Calciumoxid lassen sich mit den bildgebenden Methoden nicht zweifelsfrei bestätigen. Der EDS-Messpunkt 2 lässt mit einem Fe-Gehalt von 69,8 Gew.-% und einem O_2 -Gehalt von 30,1 Gew.-% (s. Tab. 7-9) keine eindeutige Identifizierung des vorliegenden Eisenminerals zu, dies erlauben erst die Daten aus Tab. 7-8, die mit 77,7 Gew.-% Fe und 22,2 Gew.-% O_2 Hämatit bestätigen.

Probenbezeichnung	Messpunkt Nr.	O	Si	Al	Fe	Ca	Na	Mg	Ti	Mn	Total	Anzahl der Mess. (n)
		(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	
Magnetiterz, Maphopha (RSA), 1000 °C	1	23,3	0,16	2,03	62,0	–	–	0,94	11,6	0,41	100	4
	2	23,2	0,21	2,10	59,8	–	–	0,83	13,6	0,47	100	3
	3	22,6	0,36	1,02	62,0	–	–	0,75	13,2	0,65	100	5
	4	22,2	0,19	2,13	61,5	–	–	0,89	12,7	0,52	100	4
	5	22,7	0,19	2,25	60,6	–	–	0,77	13,2	0,62	100	5
Magnetiterz, Thạch Khê (SGA), 1000 °C	1	23,4	0,13	–	63,6	–	–	11,7	–	1,15	100	4
	2	22,2	0,19	–	77,7	–	–	0,14	–	–	100	4
Magnetiterz, Afrika (DH), 1000 °C	1	20,9	0,22	0,28	78,6	–	–	–	–	–	100	5
	2	22,9	0,23	0,26	76,7	–	–	–	–	–	100	6
	3	46,3	52,8	–	0,85	–	–	–	–	–	100	1
Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK), 1000 °C	1	22,1	0,18	0,37	77,4	–	–	–	–	–	100	3
	2	20,1	0,18	0,54	79,2	–	–	–	–	–	100	4
	3	34,1	27,3	0,37	15,9	15,4	1,05	5,94	–	–	100	4
	4	48,4	50,2	–	1,45	–	–	–	–	–	100	1

Tab. 7-8 EDS-Punktmessungen der auf 1000 °C erhitzten Magnetit-dominierten Eisenerze mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen).
Die Sauerstoffgehalte wurden gemessen.

Die Probe **Magnetiterz, Afrika (DH)** in Abb. 7-1 3a, die ursprünglich aus homogenem Magnetit bestand (s. Abb. 6-5 3a), zeigt nun im Randbereich großer Körner Hämatit (hellgrau) und nur noch im Kern der Partikel Magnetit (rötlichgrau). Manche Körner bestehen auch vollständig aus Hämatit. Die Körner weisen weiterhin einen eckigen Querschnitt auf. Quarz tritt noch immer an manchen Kornrändern auf. Auch die Aggregate aus Bestandteilen mit Durchmessern unter 50 μm existieren noch, wenn auch nach dem Erhitzen neben Quarz kein Magnetit, sondern Hämatit vorliegt.

Der maximale Korndurchmesser liegt bei ca. 250 µm. Es treten wenige Risse auf, die von der Aufbereitung stammen, hingegen Poren innerhalb von Hämatit und Magnetit. In Abb. 7-1 3b zeigt sich anhand des Elementkontrasts im Rückstreuelektronenbild kein Unterschied zwischen Hämatit und Magnetit, jedoch bei Betrachtung der EDS-Messwerte mit gemessenem O₂-Gehalt (s. Tab. 7-8). Hier liegt der Fe-Gehalt in Messpunkt 1 bei 78,6 Gew.-%, in Messpunkt 2 bei 76,7 Gew.-%. In Messpunkt 1 kann somit Magnetit, in Messpunkt 2 Hämatit nachgewiesen werden. Bei softwareseitig errechnetem O₂-Gehalt (s. Tab. 7-9) sind die Messwerte für Eisen mit 69,4 (Messpunkt 1) und 69,3 Gew.-% (Messpunkt 2) nahezu identisch. In Messpunkt 3 zeigt sich Quarz. Die Ergebnisse der RIR-Methode (s. Tab. 7-4) lassen sich verifizieren.

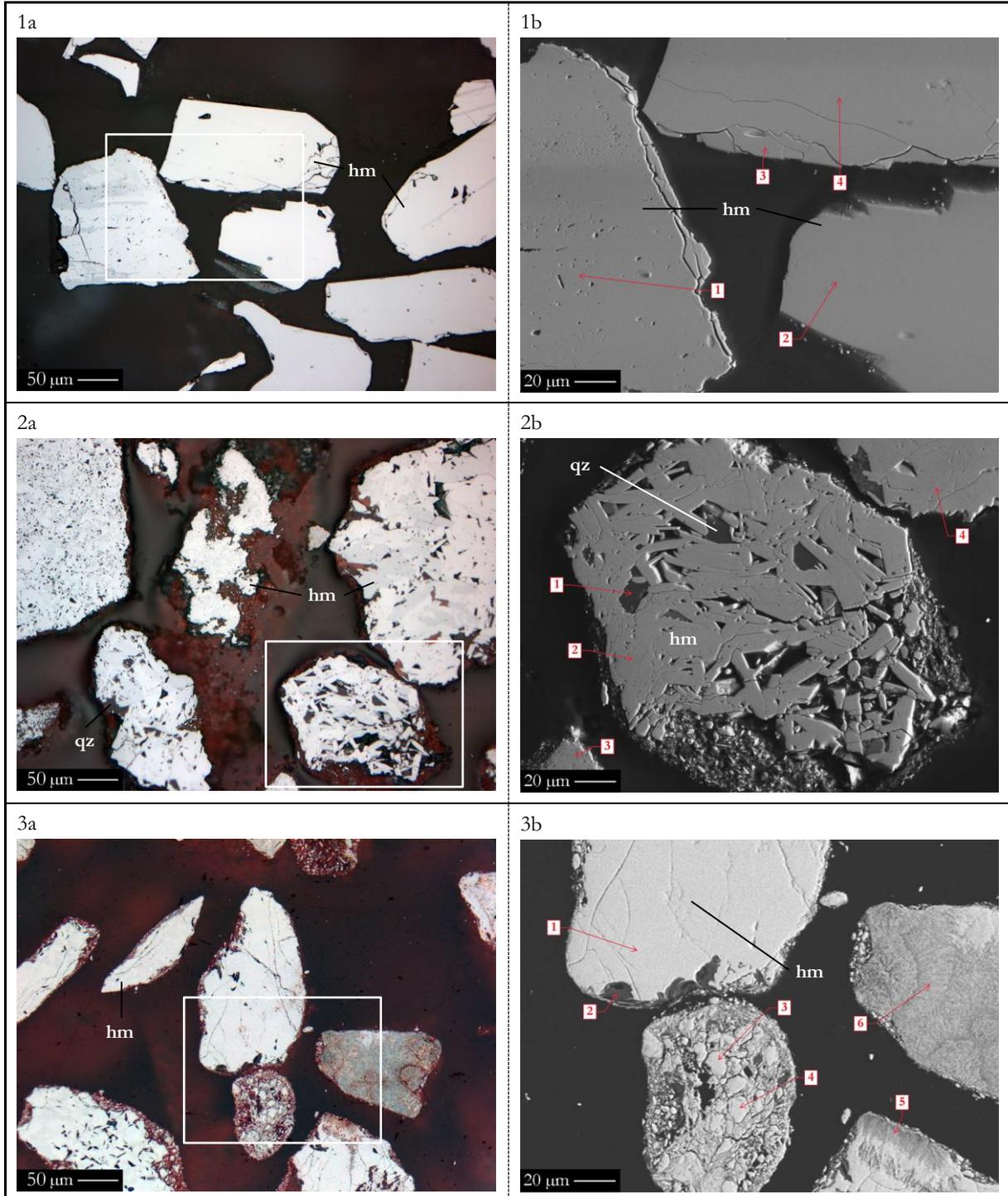
Probenbezeichnung	Messpunkt Nr.	O (*)	Si	Al	Fe	Ca	Na	Mg	Ti	Mn	Total	Anzahl
		(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	der Mess. (n)
Magnetiterz, Maphopha (RSA), 1000 °C	1	32,5	0,14	1,74	54,6	–	–	0,80	10,2	0,37	100	4
	2	32,8	0,18	1,79	52,4	–	–	0,70	12,0	0,41	100	3
	3	32,5	0,30	0,86	54,1	–	–	0,63	11,5	0,57	100	5
	4	32,6	0,16	1,79	53,3	–	–	0,74	11,0	0,45	100	4
	5	32,7	0,16	1,89	52,8	–	–	0,65	11,5	0,54	100	5
Magnetiterz, Thạch Khê (SGA), 1000 °C	1	31,7	0,12	–	56,9	–	–	10,2	–	1,03	100	4
	2	30,1	0,17	–	69,8	–	–	0,12	–	–	100	4
Magnetiterz, Afrika (DH), 1000 °C	1	30,2	0,19	0,24	69,4	–	–	–	–	–	100	5
	2	30,2	0,20	0,22	69,3	–	–	–	–	–	100	6
	3	53,0	46,3	–	0,73	–	–	–	–	–	100	1
Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK), 1000 °C	1	30,2	0,16	0,33	69,3	–	–	–	–	–	100	3
	2	30,3	0,15	0,45	69,1	–	–	–	–	–	100	4
	3	42,5	23,8	0,32	13,9	13,4	0,92	5,23	–	–	100	4
	4	52,8	45,9	–	1,31	–	–	–	–	–	100	1

Tab. 7-9 EDS-Punktmessungen der auf 1000 °C erhitzten Magnetit-dominierten Eisenerze mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen).
O (*): Die Sauerstoffgehalte wurden softwareseitig errechnet.

Abb. 7-1 4a zeigt das **Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK)**. Analog Magnetiterz, Afrika (DH) kann Quarz an den Kornrändern auftreten. Insgesamt betrachtet, ist die Ähnlichkeit mit der Probe Magnetiterz, Afrika (DH) sehr groß, da nun im Randbereich größerer Körner Hämatit (hellgrau) und nur noch im Kern der Partikel Magnetit (rötlichgrau) vorhanden ist. Manche der kleineren Körner bestehen auch vollständig aus Hämatit. Die ursprünglich vorgelegenen Magnetitkörner (s. Abb. 6-5 4a) sind damit nicht mehr erhalten. Die Körner weisen weiterhin einen eckigen Querschnitt auf. Die Korndurchmesser liegen zwischen ca. 50 und 200 µm. Einige Poren und vereinzelte Risse sind erkennbar, hingegen nicht häufiger als in der aufbereiteten Rohprobe. In Abb. 7-1 4b lässt der Elementkontrast im Rückstreuelektronenbild wieder eine klare Unterscheidung zwischen Magnetit (helleres grau) und Hämatit (dunkleres grau) zu, ebenso zu Quarz. Die EDS-Messdaten mit gemessenen O₂-Werten bestätigen dies, so beträgt der Fe-Gehalt in Messpunkt 1 77,4 Gew.-% und in Messpunkt 2 79,2 Gew.-% (s. Tab. 7-8), was Hämatit in Messpunkt 1 und Magnetit in Messpunkt

2 bestätigt. In Messpunkt 3 liegen Gehalte von 27,3 Gew.-% Si, 15,9 Gew.-% Fe, 15,4 Gew.-% Ca, 5,94 Gew.-% Mg und 1,05 Gew.-% Na vor bei 34,1 Gew.-% O₂, was keine klare Identifikation einer einzelnen Mineralphase zulässt. In Messpunkt 4 ist Quarz nachweisbar. Die Ergebnisse der RIR-Methode (s. Tab. 7-4) lassen sich verifizieren.

7.2.4.2 Hämatit-dominierte Eisenerze nach dem Erhitzen auf 1000 °C in der TGA im Dickschliff



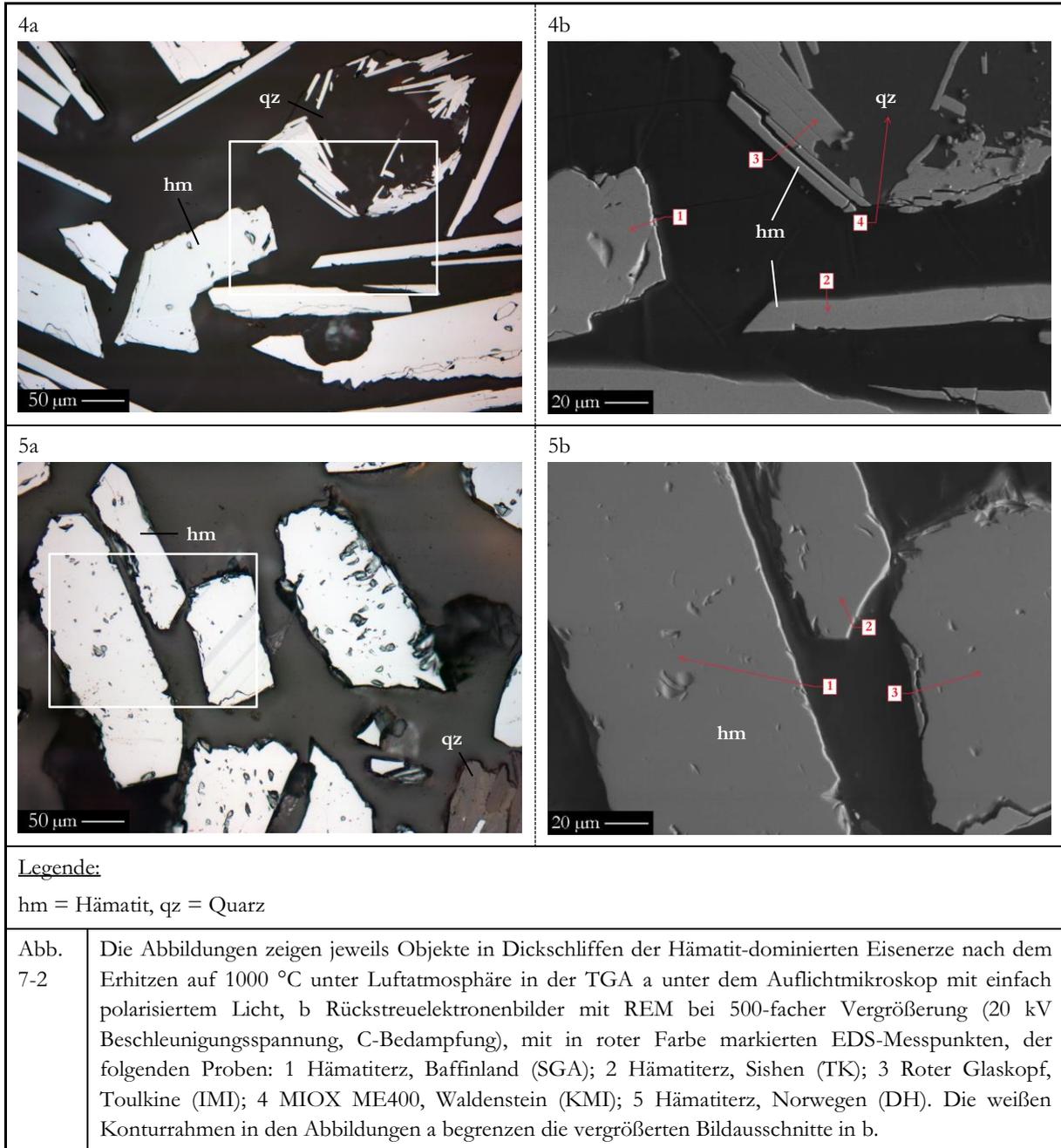


Abb. 7-2 1a zeigt die Probe **Hämatiterz, Baffinland (SGA)** unter Auflicht. Diese besteht aus homogenem Hämatit mit wenigen Poren und einigen Rissen, die von der Aufarbeitung stammen. Quarz konnte an anderen Stellen nachgewiesen werden. Die Körner weisen einen eckigen Querschnitt auf. Die Korndurchmesser liegen zwischen 50 und 250 µm. Es sind keine Unterschiede zum Ausgangsmaterial (s. Abb. 6-6 1a) auszumachen. In Abb. 7-2 1b zeigt sich im Rückstreuelektronenbild eine homogen aus Hämatit aufgebaute Probe, was die EDS-Punktmessungen in Tab. 7-11 mit Fe-Gehalten von 69,4 bis 69,7 Gew.-% bestätigen. Auch bei gemessenen O₂-Gehalten (s. Tab. 7-10) wurden Fe-Gehalte ermittelt, die nur um ca. 1 Gew.-% differieren und Hämatit belegen. Quarz konnte außerhalb des dargestellten Bildes im Messpunkt 5 nachgewiesen werden. Es zeigte

sich, dass der in der RIR-Methode verwendete Quarzgehalt aus der Elementaranalyse von 2 Gew.-% korrekt bestimmt ist. Die Ergebnisse der RIR-Methode (s. Tab. 7-5) lassen sich folglich verifizieren.

Probenbezeichnung	Messpunkt Nr.	O	Si	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	Total	Anzahl der Mess. (n)
		(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	
Hämatiterz, Baffinland (SGA), 1000 °C	1	21,5	0,22	0,13	78,2	–	–	–	–	100	4
	2	21,7	0,22	0,19	78,0	–	–	–	–	100	4
	3	22,7	0,19	0,21	77,0	–	–	–	–	100	4
	4	21,7	0,18	0,27	77,8	–	–	–	–	100	5
	5	46,3	53,3	–	0,47	–	–	–	–	100	3
Hämatiterz, Sishen (TK), 1000 °C	1	44,9	52,3	0,20	2,56	–	–	–	–	100	1
	2	22,1	0,44	0,23	77,2	–	–	–	–	100	3
	3	22,3	0,43	0,16	77,2	–	–	–	–	100	3
	4	22,5	0,56	0,16	76,8	–	–	–	–	100	4
Roter Glaskopf, Toulkine (IMI), 1000 °C	1	22,7	1,08	0,33	75,8	0,14	–	–	–	100	5
	2	39,7	27,7	21,2	2,05	–	0,68	8,06	0,63	100	5
	3	22,6	1,51	0,73	73,1	2,09	–	–	–	100	3
	4	22,5	1,35	0,46	75,5	0,17	–	–	–	100	3
	5	20,1	2,01	0,81	76,8	0,23	–	–	–	100	5
	6	21,4	1,95	1,07	75,3	0,17	–	–	–	100	6
MIOX ME400, Waldenstein (KMI), 1000 °C	1	21,5	0,21	–	78,4	–	–	–	–	100	4
	2	21,8	0,18	–	78,0	–	–	–	–	100	5
	3	21,7	0,21	–	78,0	–	–	–	–	100	3
	4	45,1	54,1	0,18	0,65	–	–	–	–	100	4
	5	38,9	29,5	16,1	4,42	–	0,32	9,24	1,54	100	5
	6	37,7	35,8	11,0	0,76	–	0,34	14,4	–	100	4
Hämatiterz, Norwegen (DH), 1000 °C	1	22,7	0,17	0,25	77,0	–	–	–	–	100	5
	2	22,4	0,19	0,27	77,2	–	–	–	–	100	4
	3	23,0	0,19	0,18	76,8	–	–	–	–	100	4

Tab. 7-10 EDS-Punktmessungen der auf 1000 °C erhitzten Hämatit-dominierten Eisenerze mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen).
Die Sauerstoffgehalte wurden gemessen.

In Abb. 7-2 2a ist die Probe **Hämatiterz, Sishen (TK)** zu sehen. Sie ist aus vielen zusammengewachsenen Hämatitkristallen in niedrigem μm - bis ca. 50- μm -Größenbereich aufgebaut, in deren Zwischenräumen befindet sich Quarz, wobei nur wenige Hohlräume verblieben sind. Die Körner weisen einen eckigen Querschnitt auf. Die Korndurchmesser liegen zwischen ca. 100 und 350 μm . Es sind, wie bei der vorigen Probe auch, keine signifikanten Unterschiede zum Ausgangsmaterial (s. Abb. 6-6 2a) auszumachen. Das Rückstreuелеktronenbild (s. Abb. 7-2 2b) zeigt Hämatit und Quarz. Hämatit lässt sich durch die EDS-Punktmessungen mit gemessenen O₂-Gehalten (s. Tab. 7-10) mit Gehalten an Eisen zwischen 76,8 Gew.-% (Messpunkt 4) und 77,2 Gew.-% (Messpunkte 2 und 3) belegen. Quarz ist im Messpunkt 1 nachweisbar. Die Mineralphasengehalte aus der XRD lassen sich bestätigen (s. Tab. 7-5).

Proben- bezeichnung	Mess- punkt Nr.	O (*)	Si	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	Total	Anzahl der Mess. (n)
		(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	
Hämatiterz, Baffinland (SGA), 1000 °C	1	30,2	0,19	0,11	69,6	–	–	–	–	100	4
	2	30,1	0,19	0,17	69,7	–	–	–	–	100	4
	3	30,2	0,17	0,18	69,6	–	–	–	–	100	4
	4	30,2	0,16	0,23	69,4	–	–	–	–	100	5
	5	53,1	46,5	–	0,40	–	–	–	–	100	3
Hämatiterz, Sishen (TK), 1000 °C	1	52,5	45,1	0,18	2,17	–	–	–	–	100	1
	2	30,3	0,38	0,20	69,1	–	–	–	–	100	3
	3	30,3	0,37	0,13	69,3	–	–	–	–	100	3
	4	30,3	0,49	0,14	69,1	–	–	–	–	100	4
Roter Glaskopf, Toulkine (IMI), 1000 °C	1	30,6	0,95	0,28	68,0	0,13	–	–	–	100	5
	2	47,0	24,1	18,9	1,79	–	0,62	6,99	0,57	100	5
	3	30,9	1,32	0,63	65,3	1,86	–	–	–	100	3
	4	30,8	1,18	0,39	67,5	0,15	–	–	–	100	3
	5	31,1	1,68	0,67	66,3	0,19	–	–	–	100	5
	6	31,2	1,66	0,91	66,0	0,15	–	–	–	100	6
MIOX ME400, Waldenstein (KMI), 1000 °C	1	30,1	0,19	–	69,9	–	–	–	–	100	4
	2	30,1	0,16	–	69,8	–	–	–	–	100	5
	3	30,2	0,19	–	69,6	–	–	–	–	100	3
	4	53,1	46,2	0,16	0,55	–	–	–	–	100	4
	5	46,4	25,8	14,3	3,87	–	0,29	8,03	1,38	100	5
	6	46,5	30,7	9,65	0,65	–	0,31	12,2	–	100	4
Hämatiterz, Norwegen (DH), 1000 °C	1	30,2	0,16	0,21	69,5	–	–	–	–	100	5
	2	30,2	0,17	0,23	69,5	–	–	–	–	100	4
	3	30,1	0,17	0,16	69,7	–	–	–	–	100	4

Tab. 7-11 EDS-Punktmessungen der auf 1000 °C erhitzten Hämatit-dominierten Eisenerze mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen).

O (*): Die Sauerstoffgehalte wurden softwareseitig errechnet.

Abb. 7-2 3a, **Roter Glaskopf, Toulkine (IMI)**, unterscheidet sich nach dem Erhitzen deutlich von den bislang besprochenen Eisenerzen seiner Klasse und von seinem Ausgangsmaterial (s. Abb. 6-6 3a), da die Mehrzahl der Körner nun aus Hämatit (hellgrau) besteht. Die Körner weisen weiterhin gerundete und eckige Querschnitte auf und die Korndurchmesser liegen zwischen ca. 100 und 250 µm. Im Rückstreuелеktronenbild (s. Abb. 7-2 3b) zeigt sich nach wie vor die typische faserige Struktur des Roten Glaskopfs anhand der zwei Körner auf der rechten Seite der Abbildung, die unter Auflicht nicht zu erkennen gewesen war. In den EDS-Messpunkten 1 und 3 bis 6 liegt Hämatit vor, wie sowohl die Messungen mit gemessenem O₂-Gehalt (s. Tab. 7-10) als auch die mit softwareseitig errechnetem (s. Tab. 7-11) belegen. In Messpunkt 2 deuten die Messwerte auf einen Kalifeldspat oder mglw. auch einen entwässerten Kaliglimmer, wie Muskovit, hin, was sich mittels der XRD nicht aufklären lässt (s. Tab. 7-5), da die Nachweisgrenze unterschritten wird. Calciumoxid wiederum kann weder unter Auflicht noch im Rückstreuелеktronenbild zweifelsfrei identifiziert werden.

Die Probe **MIOX ME400, Waldenstein (KMI)**, Abb. 7-2 4a, zeigt ggü. dem Ausgangsmaterial (s. Abb. 6-6 4a) keine erkennbaren Veränderungen, so liegt glimmerartiger homogener Hämatit mit eckigem Querschnitt und sehr geringer Porosität und Rissen durch ganze Körner und unveränderte

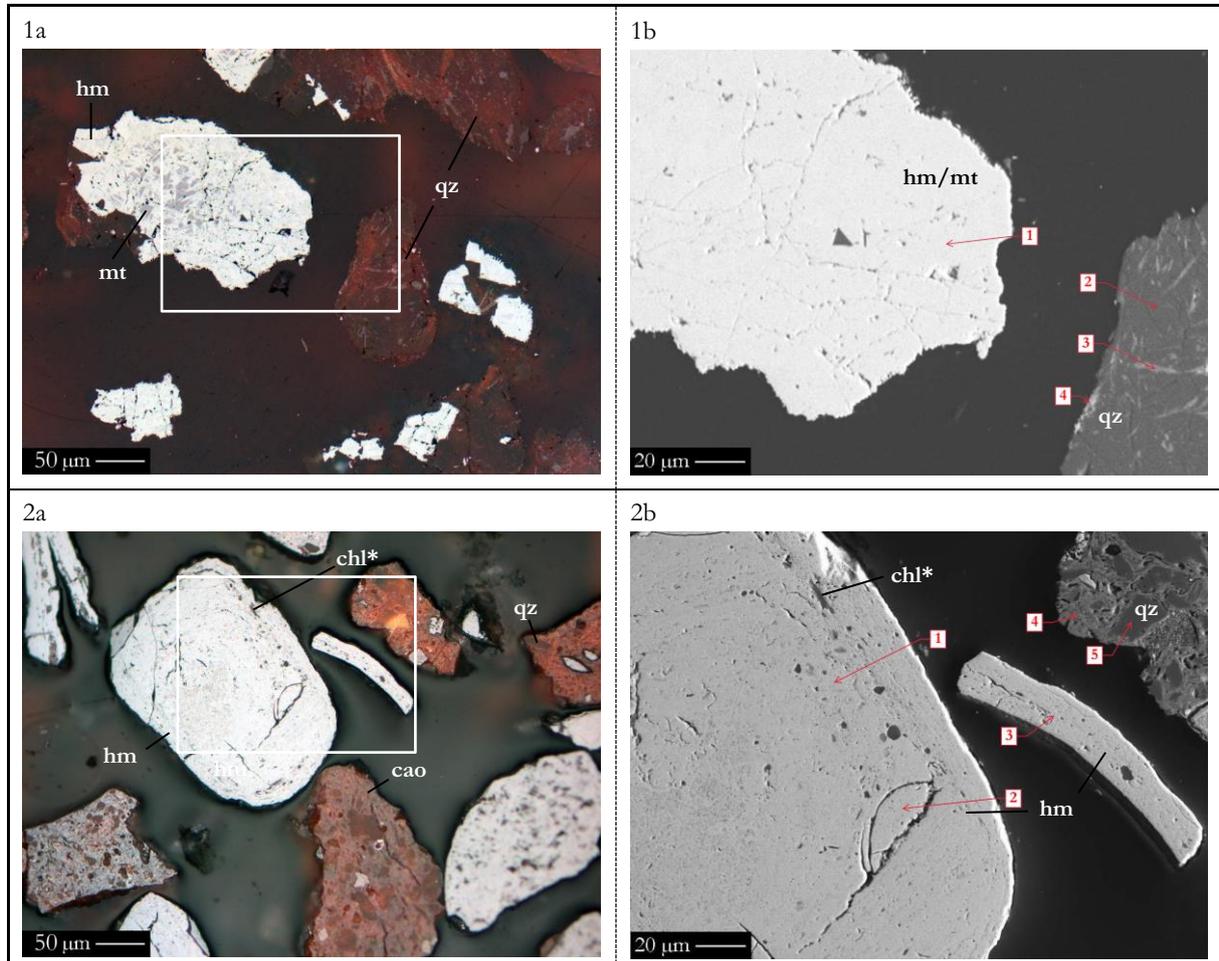
Korndurchmesser mit einer Längserstreckung, die teilweise mehrere 100 μm umfassen, vor. Das Rückstreuелеktronenbild (s. Abb. 7-2 4b) zeigt freie Hämatitleisten und solche, die mit Quarz verwachsen sind. Die EDS-Punktmessungen liefern Fe-Gehalte zwischen 69,6 Gew.-% (Messpunkt 3) und 69,9 Gew.-% (Messpunkt 1) (s. Tab. 7-11) und bei gemessenem O_2 -Gehalt (s. Tab. 7-10) Werte zwischen 78,0 Gew.-% (Messpunkte 2 und 3) und 78,4 Gew.-% (Messpunkt 1), was bei geringen Konzentrationen von Silicium und Aluminium weitestgehend reinen Hämatit belegt. In Messpunkt 4 konnte Quarz bestimmt werden. Die Quarz- und ebenso die Hämatitgehalte aus der Röntgenpulverdiffraktometrie (s. Tab. 7-5) lassen sich verifizieren.

Abb. 7-2 5a, **Hämatiterz, Norwegen (DH)**, erinnert unter Auflicht, wie bereits vor dem Erhitzen beobachtet, mehr an die Probe Hämatiterz, Baffinland (SGA) als an die anderen der Hämatit-dominierten Eisenerze. Sie besteht aus homogenen Hämatit-Körnern mit wenigen durch die Präparation bedingten Rissen und Poren, die mehrere 10 μm groß sein können, der ursprünglich vorhandene Magnetit (s. Abb. 6-6 5a) hingegen ist verschwunden. Der Querschnitt der Körner ist weiterhin eckig. Rechts unten im Bild ist ein Quarzkorn erkennbar, das in seinem Kern Hämatit enthält. Auch zeigt der Hämatit in der Bildmitte Verzwilligung. Im Rückstreuелеktronenbild (s. Abb. 7-2 5b) sind die vor dem Erhitzen noch vorhanden gewesenen Magnetitlinsen im Hämatit (s. Abb. 6-6 5b) nicht mehr nachweisbar. Die EDS-Messungen zeigen bei gemessenen O_2 -gehalten (s. Tab. 7-10) Fe-Konzentrationen zwischen 76,8 Gew.-% (Messpunkt 3) und 77,2 Gew.-% (Messpunkt 2), was Hämatit als gemessene Phase bestätigt. Biotit ist verwachsen mit Hämatit an anderer Stelle nachweisbar. Die aus den XRD-Daten berechneten Mineralphasengehalte lassen sich mit den bildgebenden Methoden bestätigen (s. Tab. 7-5).

7.2.4.3 Nebengestein-dominierte Eisenerze nach dem Erhitzen auf 1000 °C in der TGA im Dickschliff

In Abb. 7-3 1a, Probe **Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA)**, ist in großen Körnern am Rand hellgrauer Hämatit als Hauptphase und im Kern mittelgrauer Magnetit erkennbar, der von Hämatit durchadert wird. Kleine Körner bestehen hingegen vollständig aus Hämatit. Das Ausgangsmaterial (s. Abb. 6-7 1a) hatte größtenteils aus Magnetit bestanden, der partiell von Hämatit durchadert wurde. Die Körner weisen weiterhin einen eckigen Querschnitt auf. Die Korndurchmesser reichen von ca. 100 bis 250 μm . Poren treten vereinzelt auf, Risse ebenso. Im Rückstreuелеktronenbild (s. Abb. 7-3 1b) erscheinen Risse wie eine Aneinanderreihung von Poren. Die Messungen mit dem EDS-System der EMS belegen im Messpunkt 1 mit einem Fe-Gehalt von 68,9 Gew.-% (s. Tab. 7-13) Hämatit, wie auch Quarz im Messpunkt 2. Wie auch in der aufbereiteten Rohprobe lassen sich auch nach dem Erhitzen noch Eisenoxidadern im Quarz bestimmen (Messpunkte 3 und 4).

Die Quarzkörner erscheinen daher unverändert. Da Quarz eine Dichte zwischen 2,59 und 2,65 g/cm³ (gemessen) aufweist (s. Tab. 5-5) und die von Hämatit mit 5,26 g/cm³ etwa doppelt so hoch ist, erlauben sowohl die lichtmikroskopischen Aufnahmen als auch die Rasterelektronenbilder eine Korrelation der Mineralphasengehalte mit den in Tab. 7-6 dargestellten.



Legende:

cao = Calciumoxid, chl* = Chlorit (entwässert), hm = Hämatit, mt = Magnetit, qz = Quarz

Abb. 7-3 Die Abbildungen zeigen jeweils Objekte in Dickschliffen der Nebengestein-dominierten Eisenerze nach dem Erhitzen auf 1000 °C unter Luftatmosphäre in der TGA a unter dem Auflichtmikroskop mit einfach polarisiertem Licht, b Rückstreuelektronenbilder mit REM bei 500-facher Vergrößerung (20 kV Beschleunigungsspannung, C-Bedampfung), mit in roter Farbe markierten EDS-Messpunkten, der folgenden Proben: 1 Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA); 2 Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA). Die weißen Konturrahmen in den Abbildungen a begrenzen die vergrößerten Bildausschnitte in b.

Die Abb. 7-3 2a zeigt die Probe **Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA)** unter Auflicht. Die Probe hat sich ggü. dem Ausgangsmaterial (s. Abb. 6-7 2a) dahingehend verändert, dass nun statt Goethit Hämatit vorliegt. Es zeigt sich, dass die Ooide formstabil geblieben sind, die Rissbildung jedoch zugenommen hat, wohingegen das Porenvolumen gleichgeblieben ist. Der für Ooide typische Schalenbau ist hingegen unter Auflicht nicht mehr erkennbar. Auch das Rückstreuelekt-

ronenbild (s. Abb. 7-3 2b) liefert keinen Anhaltspunkt für die Stabilität des Schalenbaus beim Erhitzen. Die Korndurchmesser reichen von 100 bis 250 µm. Die EDS-Messungen der Proben aus der Vorstudie zeigen ggü. der aufbereiteten Rohprobe niedrigere O₂-Gehalte (s. Tab. 7-12) an Körnern, die von ihrer Zusammensetzung her darauf hindeuten, dass sie ursprünglich aus Goethit bestanden haben müssen. Die Punktmessungen mittels EDS (s. Tab. 7-13) liefern in den Messpunkten 1 bis 3 maßgeblich Hämatit, aber auch Si-Gehalte zwischen 2,48 und 2,8 Gew.-% und Al-Gehalte zwischen 2,94 und 3,51 Gew.-%, neben geringeren Konzentrationen Ca, K, Mg, Ti und P, die dem Hämatit nicht zugerechnet werden können. Es ist daher von Mischanalysen auszugehen, die auf weitere, n. n. s. Minerale hindeuten, was mit einer Feinkörnigkeit der Probe begründet werden kann. Dies zeigt sich ebenso im Messpunkt 4, der Quarz, Hämatit, aber auch weitere Minerale enthält, die nicht bestimmt werden können. Quarz kann in Messpunkt 5 bestimmt werden. Der aus Tab. 6-8 bekannte Quarzgehalt von 20 Gew.-% (korrigiert) lässt sich auch nach dem Erhitzen mittels der XRD (s. Tab. 7-6), wie auch in den Abb. 7-3 2a und Abb. 7-3 2b weiterhin nachweisen. Das mittels der XRD nachgewiesene Calciumoxid kann nicht eindeutig identifiziert werden, was so auch für die Produkte des ursprünglich beobachteten Chlorits gilt, der in entwässert Form vorliegen sollte. Im Falle von letzterem zeigen die Abbildungen eine Mineralphase mit Schichtstruktur, was auf entwässerten Chlorit schließen lassen könnte.

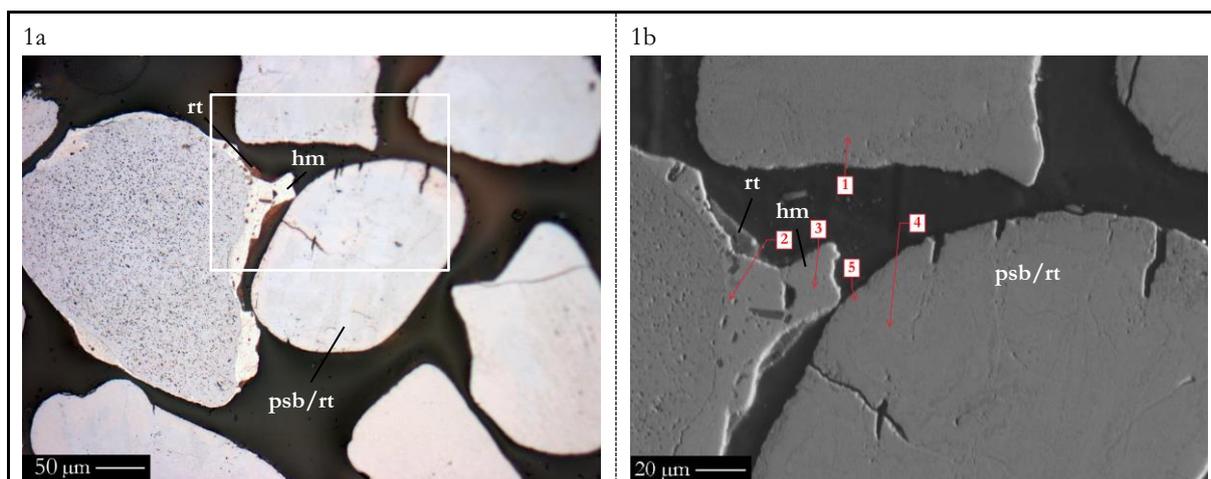
Probenbezeichnung	Messpunkt Nr.	O	Si	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	Ti	P	Total	Anzahl
		(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	der Mess. (n)
Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA), 1000 °C	1	22,1	0,78	–	77,0	–	–	–	–	–	–	100	6
	2	47,3	51,8	–	0,94	–	–	–	–	–	–	100	1
	3	35,7	30,7	–	24,5	0,13	–	–	8,88	–	–	100	4
	4	26,1	10,5	0,15	58,8	0,29	–	–	3,65	–	0,44	100	4
Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA), 1000 °C	1	23,3	3,03	4,11	67,5	0,34	–	0,40	0,68	0,27	0,37	100	3
	2	23,2	2,90	4,07	67,9	0,31	–	0,37	0,69	0,29	0,33	100	2
	3	23,8	3,25	3,42	67,2	0,35	–	0,42	0,71	0,43	0,47	100	3
	4	34,5	23,5	14,0	19,6	3,14	0,49	2,64	1,66	0,38	0,18	100	3
	5	47,6	51,4	–	0,82	–	–	–	–	–	–	100	1

Tab. 7-12	EDS-Punktmessungen der auf 1000 °C erhitzten Nebengestein-dominierten Eisenerze mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen). Die Sauerstoffgehalte wurden gemessen.
-----------	---

Proben- bezeichnung	Mess- punkt Nr.	O (*)	Si	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	Ti	P	Total (Gew.-%)	Anzahl der Mess. (n)
		(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)		
Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA), 1000 °C	1	30,4	0,68	–	68,9	–	–	–	–	–	–	100	6
	2	53,0	46,2	–	0,82	–	–	–	–	–	–	100	1
	3	44,4	26,4	–	21,2	0,11	–	–	7,73	–	–	100	4
	4	35,3	9,08	0,13	51,7	0,25	–	–	3,12	–	0,38	100	4
Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA), 1000 °C	1	32,7	2,60	3,51	59,4	0,30	–	0,35	0,58	0,24	0,32	100	3
	2	32,7	2,48	3,47	59,7	0,27	–	0,32	0,59	0,25	0,28	100	2
	3	32,7	2,80	2,94	59,5	0,31	–	0,37	0,61	0,38	0,41	100	3
	4	43,8	20,0	12,1	16,9	2,68	0,43	2,26	1,45	0,33	0,15	100	3
	5	53,0	46,2	–	0,73	–	–	–	–	–	–	100	1

Tab. 7-13 EDS-Punktmessungen der auf 1000 °C erhitzten Nebengestein-dominierten Eisenerze mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen).
O (*): Die Sauerstoffgehalte wurden softwareseitig errechnet.

7.2.4.4 Ilmenit-dominierte Eisenerze nach dem Erhitzen auf 1000 °C in der TGA im Dickschliff



Legende:

hm = Hämatit, psb = Pseudobrookit, rt = Rutil

Abb. 7-4 Die Abbildungen zeigen jeweils Objekte im Dickschliff der Ilmenit-dominierten Eisenerze nach dem Erhitzen auf 1000 °C unter Luftatmosphäre in der TGA a) unter dem Auflichtmikroskop mit einfach polarisiertem Licht, b) ein Rückstreuerelektronenbild mit REM bei 500-facher Vergrößerung (20 kV Beschleunigungsspannung, C-Bedampfung), mit in roter Farbe markierten EDS-Messpunkten, der folgenden Probe: 1 Ilmeniterz, Capel (IFK). Der weiße Konturrahmen in Abbildung a) begrenzt den vergrößerten Bildausschnitt in b).

In Abb. 7-4 1a ist die Probe **Ilmeniterz, Capel (IFK)** zu sehen. Die Körner zeigen, wie beim Ausgangsmaterial auch (s. Abb. 6-8 1a) einen gerundeten, in einigen Fällen auch eckigen Querschnitt. Die Partikel bestehen jedoch nicht mehr wie das Ausgangsmaterial aus Ilmenit und Rutil, sondern aus Pseudobrookit, Rutil und Hämatit. Risse liegen vor, ebenso Poren im unteren µm-Bereich, wie auch solche, die vom Rand ausgehend weit in die Körner hineinragen und im Ausgangsmaterial noch nicht beobachtet werden konnten. Die Korndurchmesser reichen unverändert

von ca. 100 bis 250 µm. Das Rückstreuелеktronenbild (s. Abb. 7-4 1b) zeigt im Elementkontrast mehrere Phasen, die sich mittels EDS voneinander unterscheiden lassen. So legen die Messungen in den Messpunkten 1, 2, 4 und 5 die Vermutung nahe, dass Pseudobrookit und Rutil in wechselnden Gehalten vorliegen. Auch sind die Mn-Gehalte in dreien von diesen Messpunkten mit Werten zwischen 1,54 bis 2,15 Gew.-% erhöht (s. Tab. 7-15).

Proben- bezeichnung	Mess- punkt Nr.	O	Si	Al	Fe	Mg	Ti	P	Mn	Total	Anzahl der Mess. (n)
		(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	
Ilmeniterz, Capel (IFK), 1000 °C	1	24,5	0,14	–	37,4	0,42	36,9	–	0,74	100	3
	2	24,5	0,21	0,18	33,4	–	39,2	–	2,52	100	5
	3	24,5	4,31	3,29	67,1	–	0,71	–	–	100	3
	4	23,8	0,23	0,23	38,7	–	35,1	0,72	1,99	100	5
	5	23,3	0,28	0,20	33,5	–	40,9	–	1,85	100	1

Tab. 7-14 EDS-Punktmessungen der auf 1000 °C erhitzten Ilmenit-dominierten Eisenerze mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen).
Die Sauerstoffgehalte wurden gemessen.

Die Analysen im Messpunkt Nr. 3 lassen auf Hämatit unter Anwesenheit von 3,74 Gew.-% Si und 2,85 Gew.-% Al schließen. Rutil liegt, wie bereits in der aufbereiteten Rohprobe beobachtet, an einigen Kornrändern auch nach dem Erhitzen auf 1000 °C unverändert vor. Der mittels der XRD ermittelte Anstieg des Rutilgehalts von 7 Gew.-% (s. Tab. 6-9) auf 28 Gew.-% (Tab. 7-7) nach dem Erhitzen, wie auch die Mineralphasengehalte von Pseudobrookit und Hämatit, lassen sich mit den bildgebenden Methoden nur bedingt bestätigen, da eine Unterscheidung von Pseudobrookit und Rutil vielfach nicht möglich ist.

Proben- bezeichnung	Mess- punkt Nr.	O (*)	Si	Al	Fe	Mg	Ti	P	Mn	Total	Anzahl der Mess. (n)
		(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	
Ilmeniterz, Capel (IFK), 1000 °C	1	35,4	0,12	–	31,9	0,34	31,7	–	0,64	100	3
	2	35,6	0,18	0,15	28,4	–	33,5	–	2,15	100	5
	3	33,0	3,74	2,85	59,7	–	0,63	–	–	100	3
	4	35,1	0,19	0,19	32,9	–	29,9	0,60	1,69	100	5
	5	35,8	0,23	0,16	28,0	–	34,3	–	1,54	100	1

Tab. 7-15 EDS-Punktmessungen der auf 1000 °C erhitzten Ilmenit-dominierten Eisenerze mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen).
O (*): Die Sauerstoffgehalte wurden softwareseitig errechnet.

7.3 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse der Vorstudie

Den Kern der Vorstudie bildet die Überprüfung der Temperaturstabilität (1000 °C unter Luftatmosphäre) der in Kapitel 6 ausgewählten 22 Proben. Keine der Proben der Vorstudie liefert Hinweise auf ein Aufschmelzen, weder im Thermogramm (s. Kap. 7.1.1) noch bei der mineralogischen Analyse (s. Kap. 7.2.4), weshalb für alle Proben das Anforderungskriterium 5 aus Tab. 1-1 als erfüllt gilt.

Die Überprüfung der Reaktivität der Proben beim Abkühlvorgang auf Raumtemperatur zeigte in einigen Fällen eine Reaktivität in einem sehr niedrigen Bereich (s. Kap. 7.1.2). Ein negativer Einfluss auf eine Weiterverwendung in der Hauptstudie kann hieraus nicht abgeleitet werden.

In Kapitel 7.2.3 wurden die zuvor genannten 22 Proben auf 12 eingegrenzt, die in der Hauptstudie weiter untersucht werden sollen. Die Gründe für diese Auswahl werden in diesem Kapitel dargelegt und diskutiert.

Das Ergebnis der Vorstudie und die Prüfung der Temperaturstabilität beim Erhitzen auf 1000 °C unter Luftatmosphäre stellt sich wie folgt dar:

7.3.1 Magnetit-dominierte Eisenerze

Innerhalb der **Klasse der Magnetit-dominierten Eisenerze** zeigen die Proben **Magnetiterz, Maphoha (RSA), Magnetiterz, Magnet Cove (IMI) und Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK)** in der TGA vergleichbare Masseverläufe (s. Kap. 7.1.1) mit einem anfänglichen Masseverlust bis zum Erreichen einer Temperatur von ca. 450 °C, einer Massezunahme über die Haltephase bei der Maximaltemperatur von 1000 °C und einem Konstantbleiben bei Δm_{ges} zwischen 1,12 % und 1,90 % (s. Tab. 7-3, Werte unkorrigiert).

Die Ursprungszusammensetzungen der aufbereiteten Rohproben (s. Kap. 6.9.2.1) zeigten hingegen signifikante Unterschiede im Mineralbestand, so liegen in der Probe **Magnetiterz, Maphoha (RSA)** nach Berechnung mit der RIR-Methode aus den XRD-Daten neben 78 Gew.-% Magnetit 22 Gew.-% Ilmenit vor. Die Proben **Magnetiterz, Magnet Cove (IMI) und Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK)** zeigten jeweils Magnetitgehalte von 88 bzw. 86 Gew.-%, Hämatitgehalte von 9 und 7 Gew.-% und Quarzgehalte von 3 und 7 Gew.-% (korrigiert). Nach dem Erhitzen zeigten alle genannten Proben als Hauptmineralphase Hämatit mit Werten zwischen 70 und 93 Gew.-% (s. Kap. 7.2.4.1). **Magnetiterz, Maphoha (RSA)** weist zusätzlich die Titanminerale Pseudobrookit (24 Gew.-%) und Rutil (6 Gew.-%) auf, hingegen keinen Magnetit, wie die Probe **Magnetiterz,**

Magnet Cove (IMI) mit zusätzlich 7 Gew.-% Magnetit und die Probe **Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK)** mit zusätzlich 17 Gew.-% Magnetit und 6 Gew.-% Quarz.

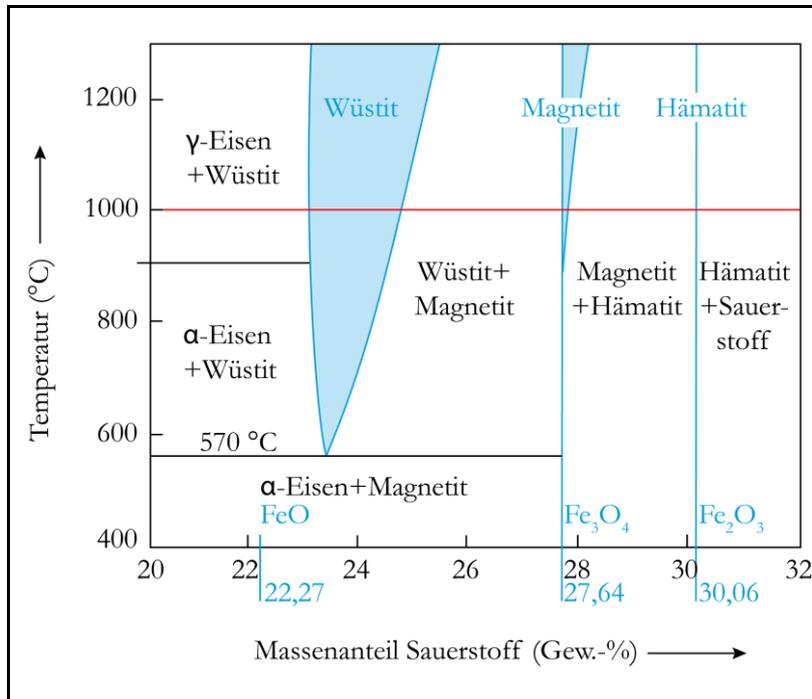


Abb. 7-5 Ausschnitt aus dem Phasendiagramm Eisen-Sauerstoff für die Vorstudie. In blauer Schrift sind die Sauerstoffgehalte der Minerale Wüstit (Fe_{1-x}O), angegeben als FeO, Magnetit (Fe_3O_4) und Hämatit (Fe_2O_3) aufgetragen. Blau hinterlegt sind die Stabilitätsfelder, in denen die genannten Minerale als einzige Mineralphasen vorliegen. Die rote Linie bei 1000 °C zeigt die Maximaltemperatur, die in der TGA bei der Vorstudie erreicht wird (eigene Darstellung erweitert nach Riedel und Janiak 2011).

Die Kohlenstoff-/Wasser-Analyse (s. Kap. 6.6) zeigte für die Probe **Magnetiterz, Maphopha (RSA)** einen mit 0,01 Gew.-% sehr geringen C-Gehalt. Wasser war nicht nachweisbar. Die Probe **Magnetiterz, Magnet Cove (IMI)** lieferte mit 0,05 Gew.-% einen niedrigen C-, mit 0,65 Gew.-% hingegen einen relativ hohen Wasseranteil. Die Probe **Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK)** zeigte einen mit 0,05 Gew.-% sehr geringen C- und mit 0,25 Gew.-% einen vergleichsweise niedrigen Wassergehalt. Diese Werte erklären den anfänglichen Mas-

severlust bei den Proben **Magnetiterz, Magnet Cove (IMI)** und **Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK)**. Für die Probe **Magnetiterz, Maphopha (RSA)** ist der Masseverlust nicht aus der Kohlenstoff-/Wasser-Analyse (s. Kap. 6.6) herzuleiten.

Lässt man die Wassergehalte außen vor, ergibt sich für die Probe **Magnetiterz, Maphopha (RSA)** bei Reaktionen der Ausgangsminerale (Magnetit und Ilmenit) zu den mittels RIR-Methode errechneten Gehalten von Hämatit, Pseudobrookit und Rutil eine rechnerische Gesamtaufnahme von 3 Gew.-% Sauerstoff verteilt auf diese drei Mineralphasen. Es ist anzumerken, dass es sich bei den berechneten Werten nur um Näherungswerte handelt, müssen die Nachweisgrenze bei XRD, wie auch der Fehler bei der Ermittlung der Mineralphasengehalte durch die RIR-Methode hier mit einbezogen werden (vgl. Kap. 5.1.5.2). Die abgelaufenen Reaktionen werden aufgrund der Ähnlichkeit mit den Proben der Ilmenit-dominierten Eisenerze in Kapitel 7.3.4 detailliert besprochen. Der Unterschied zu diesen Proben besteht darin, dass neben Ilmenit im vorliegenden Fall Magnetit vorliegt. Abbildung 7-8 zeigt, dass die Reaktionen ohne das Aufschmelzen einzelner Mineralphasen

ablaufen müssen, da die Schmelzpunkte aller beteiligten eisen- und titanhaltigen Mineralphasen weit über 1000 °C liegen.

Bei den Proben **Magnetiterz, Magnet Cove (IMI)** und **Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK)**, bei denen Magnetit und Hämatit als oxidierbare Komponenten in der aufbereiteten Rohprobe vorliegen, führte die Reaktion zu einer Umwandlung von Magnetit in Hämatit unter einer rechnerischen Zunahme um 2,0 Gew.-%, bzw. 1,8 Gew.-% durch die Oxidation zur sauerstoffreicheren Mineralphase. Hierzu wurden die mittels RIR-Methode aus den XRD-Daten der aufbereiteten Rohprobe berechneten Mineralphasengehalte der Eisenoxide unter Vernachlässigung von CLC-inaktiven Mineralphasen, wie bspw. Quarz, Magnetit (88 Gew.-%) und Hämatit (9 Gew.-%), aufsummiert, was hier exemplarisch dargestellt am Fall von **Magnetiterz, Magnet Cove (IMI)** einen Wert von 97 Gew.-% ergab. Dieser Wert wurde mit Hilfe des Umrechnungsfaktors 1,03 (100 Gew.-% dividiert durch 97 Gew.-%, s. o.) auf 100 Gew.-%, nach Magnetit (90,7 Gew.-%) und Hämatit (9,3 Gew.-%) getrennt, umgerechnet. Aus der Formeleinheit der chemischen Verbindung und den bekannten molaren Massen lässt sich der Massenanteil w (in %) der enthaltenen chemischen Elemente berechnen (vgl. Wittenberger 1995, S. 105). Für Magnetit sind dies $w(\text{Fe}) = 72,36 \%$ und $w(\text{O}) = 27,64 \%$, für Hämatit $w(\text{Fe}) = 69,94 \%$ und $w(\text{O}) = 30,06 \%$. Die auf 100 Gew.-% umgerechneten Gehalte von Eisen betragen 65,6 Gew.-% für Magnetit und 6,5 Gew.-% für Hämatit, die von Sauerstoff 25,1 Gew.-% für Magnetit und 2,8 Gew.-% für Hämatit und folglich 72,1 Gew.-% bei Eisen und 27,9 Gew.-% bei Sauerstoff. Diese Rechnung wird für die erhitzte Probe wiederholt. Hier ergeben sich auf 100 Gew.-% umgerechnete Gehalte von 70,1 Gew.-% für Eisen und 29,9 Gew.-% für Sauerstoff. Die Differenz zwischen den Gehalten von Eisen und Sauerstoff beträgt 2,0 Gew.-%. Folglich kann eine Massezunahme um 2,0 Gew.-% durch den zusätzlichen Einbau von Sauerstoff stattfinden.

Die in Kapitel 7.2.1 mittels Fein- 1,45 bzw. 1,68 Gew.-% (s. Tab. 7-3, Δm_{ges}) und Thermowaage 1,12 bzw. 1,62 Gew.-% (s. Tab. 7-3, Δm_{ges} unkorrigiert) ermittelten Gewichtsveränderungen können somit auch rechnerisch nachvollzogen werden, wenngleich die theoretischen Werte geringfügig über den gemessenen liegen, was sich unter Einbeziehung der Wassergehalte (0,65 Gew.-% bzw. 0,25 Gew.-%) aber weitestgehend relativiert. So ergibt sich basierend auf der berechneten Massezunahme von 2 Gew.-% durch den Einbau von Sauerstoff (s. o.) abzüglich des gemessenen Wassergehalts von 0,65 Gew.-% eine Massezunahme von 1,35 Gew.-% (Δm_{ges}) für die Probe **Magnetiterz, Magnet Cove (IMI)**. Für die Probe **Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK)** sind dies 1,8 Gew.-% Hämatit abzüglich des gemessenen Wassergehalts von 0,25 Gew.-%, was einer Massezunahme von 1,55 Gew.-% (Δm_{ges}) entspricht.

Die Zunahme des Masseanteils von Sauerstoff durch Oxidation verläuft von Magnetit mit 27,64 Gew.-% zu Hämatit mit 30,06 Gew.-% somit, wie in den Abbildungen 7-5 und 7-6 dargestellt. Magnetit und Hämatit können im kalten, aber auch im erhitzten Zustand, nebeneinander stabil auftreten (s. Abb. 7-5). Der Anteil an Hämatit erhöht sich hingegen durch die Zuführung von Sauerstoff während des Aufheizens weiter, was die kontinuierliche Gewichtszunahme während des Aufheizvorgangs erklärt. Diese Gewichtszunahme endet an dem Punkt, an dem sich aller Magnetit zu Hämatit umgewandelt hat, den die ursprünglich magnetithaltigen Proben, im Gegensatz zu jenen der folgenden beiden Klassen, hier allerdings nicht erreichen. Dies verläuft bei allen weiteren Proben der Vorstudie analog, in denen Eisenoxide vorliegen; die Ausnahme bilden Proben, die in der aufbereiteten Rohprobe Ilmenit enthielten. Die jeweiligen Schmelzpunkte der einzelnen Mineralphasen werden nicht erreicht, weshalb keine Schmelzbildung stattfindet und die Reaktionen somit, wie auch bei den eisen- und titanhalten Mineralphasen der Probe **Magnetiterz, Maphopha (RSA)** beobachtet (s. o.), im festen Aggregatzustand ablaufen.

Sowohl die Betrachtung der Dickschliffe mittels Auflicht- (als auch mittels Rasterelektronenmikroskopie aufgenommene Rückstreuelektronenbilder s. Kap. 7.2.4.1) zeigten die Materialveränderungen bildhaft auf, die wiederum Rückschlüsse auf die abgelaufenen Prozesse in den Körnern während der Vorstudie zuließen. So zeigte **Magnetiterz, Maphopha (RSA)** nach dem Erhitzen, wenn auch nicht unter Auflicht, dafür im Rückstreuelektronenbild (s. Abb. 7-1 a), dass Hämatit und Pseudobrookit getrennt voneinander vorliegen und Pseudobrookit eine Art Gitter zwischen dem Hämatit bildet. Bereits bei der aufbereiteten Rohprobe waren Magnetit und Ilmenit in ähnlicher Form differenzierbar gewesen. Unter Auflicht (s. Abb. 7-1 4a) ist bei der Probe **Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK)** im Kern größerer Körner reliktsch Magnetit, der von Hämatit umgeben ist, zu beobachten. Kleinere Körner konnten hingegen auch vollständig in Hämatit umgewandelt worden sein.

Bei der Probe **Magnetiterz, Afrika (DH)** war eine analoge Massezunahme zu beobachten, die zuvor beschriebene Masseabnahme bis ca. 450 °C hingegen nicht (s. Kap. 7.1.1). Sie zeigte im Röntgenpulverdiffraktogramm der Rohprobe 93 Gew.-% Magnetit und 7 Gew.-% Quarz (korrigiert) (s. Kap. 6.9.2.1). Nach dem Aufheizversuch lagen gemäß XRD 76 Gew.-% Hämatit, aber auch 17 Gew.-% Magnetit und 7 Gew.-% Quarz (korrigiert) vor (s. Kap. 7.2.4.1). Sowohl der C-Gehalt mit 0,05 Gew.-% als auch der Wassergehalt mit 0,23 Gew.-% zählen laut Kohlenstoff-/Wasser-Analyse (s. Kap. 6.6) zu den niedrigsten Messwerten in dieser Klasse. Ein signifikanter Gewichtsverlust beim Aufheizen war daher nicht zu erwarten. Die Gesamtgewichtsveränderung, die sich mittels Fein- und Thermowaage (s. Kap. 7.2.1) zeigte, fällt daher auch positiv aus, differiert aber um ca. 1 Gew.-%. Die aus den Mineralphasengehalten errechnete Gewichtszunahme durch

den Einbau von Sauerstoff bei der Umwandlung von Magnetit in Hämatit, mit auf 100 % normiertem Magnetitgehalt, liegt bei 2 Gew.-%. Dieser Wert bewegt sich zwischen dem niedrigeren mit der Feinwaage und dem höheren mit der Thermowaage gemessenen. Da ursprünglich aber nur ein Magnetitgehalt von 93 Gew.-% nachgewiesen werden konnte, muss die Masse des aufgenommenen Sauerstoffs auch um ca. 7 Gew.-% niedriger liegen. **Magnetiterz, Afrika (DH)** zeigte unter Auflicht (s. Abb. 7-1 3a) aber auch im Rückstreuелеktronenbild (s. Abb. 7-1 3b) identische Veränderungen wie die zuvor beschriebene Probe **Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK)**.

Die Proben **Magnetiterz, Thạch Khê (SGA)** und **Skarnerz, Norwegen (IMI)** wiederum zeigten einen Gewichtsverlust beim Aufheizen – jedoch in zwei Phasen, die sich durch ihre Steigung voneinander unterscheiden lassen (s. Kap. 7.1.1). Eine Gewichtszunahme fand aber auch hier statt, jedoch erst bei höheren Temperaturen (790 °C bei Magnetiterz, Thạch Khê (SGA), 740 °C bei Skarnerz, Norwegen (IMI)). Die Probe **Magnetiterz, Thạch Khê (SGA)** zeigte im Röntgenpulverdiffraktogramm der Rohprobe 84 Gew.-% Magnetit und 16 Gew.-% Dolomit, die Probe **Skarnerz, Norwegen (IMI)** 67 Gew.-% Magnetit, 4 Gew.-% Hämatit, 12 Gew.-% Quarz, 11 Gew.-% Fluorit und 6 Gew.-% Chlorit (s. Kap. 6.9.2.1). Nach dem Aufheizversuch zeigte das XRD für die Probe **Magnetiterz, Thạch Khê (SGA)** 74 Gew.-% Hämatit, 15 Gew.-% Magnetit, 9 Gew.-% Periklas und 2 Gew.-% Calciumoxid (s. Kap. 7.2.4.1). Ein Großteil des Magnetits hatte demnach zu Hämatit reagiert, wobei Magnetit weiterhin reliktsch die Erhitzung überdauerte. Die Umwandlung von Dolomit in Periklas und Calciumoxid scheint vollständig unter Abgabe von CO₂ und einem damit verbundenen Masseverlust abgelaufen zu sein, zumal Dolomit nicht mehr nachweisbar war. Bei der **Probe Skarnerz, Norwegen (IMI)** lagen nach dem Erhitzen 56 Gew.-% Hämatit, 30 Gew.-% Magnetit, 7 Gew.-% Quarz und 7 Gew.-% Fluorit vor (s. Kap. 7.2.4.1), was auf analog ablaufende Reaktionen von Magnetit und Hämatit, wie bei der zuvor diskutierten Probe hindeutet. Fluorit blieb erwartungsgemäß stabil, da dessen Schmelzpunkt deutlich über der Ofentemperatur bei 1392 °C (s. Rösler 1987, S. 355) liegt. Es ist zu bemerken, dass die mit der RIR-Methode bestimmten Mineralphasengehalte von Quarz, Dolomit, Fluorit und Chlorit aufgrund von Mikroabsorptionseffekten überbetont sind. Eine sinnvolle Korrektur durch Verwendung der Werte aus der Elementaranalyse war hingegen nicht möglich.

Der Gewichtsverlust beim Erhitzen der Probe **Magnetiterz, Thạch Khê (SGA)** konnte mit dem Ergebnis der Kohlenstoff-/Wasser-Analyse (s. Kap. 6.6) korreliert werden. So zeigte diese einen durchschnittlichen C-Gehalt von 0,81 Gew.-% und einen Wassergehalt von 0,33 Gew.-%. Für die Umwandlung von Magnetit in 74 Gew.-% Hämatit und 15 Gew.-% Magnetit, unter Vernachlässi-

gung des Dolomitgehalts, kann eine Massezunahme von 2 Gew.-% durch den Einbau von Sauerstoff errechnet werden, wenn Magnetit in der aufbereiteten Rohprobe als Reinsubstanz vorgelegen hätte. Der Zerfall des Dolomits zieht das Messergebnis hingegen in den negativen Bereich, da hierbei ca. 3 Gew.-% CO₂ (s. Kohlenstoff-/Wasser-Analyse) an die Ofenatmosphäre abgegeben wurde.

Bei dieser Probe zeigten sich unter Aufsicht (s. Abb. 7-1 2a) und im Rückstreuелеktronenbild (s. Abb. 7-1 2b) nach dem Erhitzen von ursprünglich homogenen Körnern nun Zwillingslamellen von Hämatit, mit Füllungen von Magnetit in den verbliebenen Bereichen zwischen den Lamellen. EDS zeigte im Magnetit erhöhte Mg-Werte, was auf eine Reaktion des Magnetits mit dem Dolomit hindeuten könnte, die zur beginnenden Bildung der Mischkomponente Magnesioferrit (MgFe₂O₄) führte, welches eines der Endglieder einer Mischkristallreihe mit Magnetit bildet. Bereits in der aufbereiteten Rohprobe war ein mit unter 1 Gew.-% geringer Mg-Gehalt im Magnetit gemessen worden. Dem widerspricht das Ergebnis der Röntgenpulverdiffraktometrie (s. Tab. 7-4), das darauf schließen lässt, dass sich Dolomit stattdessen in Periklas und Calciumoxid umwandelte. Gleichwohl kann es sich hier um ein lokales Ereignis handeln, bei dem vor dem Erhitzen bspw. Dolomit umschlossen von Magnetit vorgelegen hat.

Skarnerz, Norwegen (IMI) wies einen mit 0,10 Gew.-% niedrigen C-, dafür einen mit 1,10 Gew.-% sehr hohen Wassergehalt auf. Der beobachtete in zwei Phasen ablaufende Masseverlust ist damit erklärbar (s. Kap. 7.1.1). Rechnerisch würde sich eine Gewichtszunahme um 1,4 Gew.-% durch den zusätzlichen Einbau von Sauerstoff ins Kristallgitter bei der Umwandlung von 95 Gew.-% Magnetit und 5 Gew.-% Hämatit (s. Kap. 6.9.2.1) in 71 Gew.-% Hämatit und 29 Gew.-% Magnetit ergeben (s. Kap. 7.2.4.1). Quarz, Fluorit und Chlorit wurden in diese Berechnung nicht mit einbezogen. Bei Chlorit wird im Temperaturbereich der Vorstudie eine Entwässerungsreaktion erwartet. Die Gewichtsveränderung fällt in den Messungen mit Fein- und Thermowaage mit -0,62 Gew.-% hingegen negativ aus, was durch den Wassergehalt erklärt werden kann, der in die Gasphase überführt wird.

Zusammengefasst fällt auf, dass aufbereitete Rohproben, in deren Ursprungszusammensetzung sich Hämatit nachweisen ließ, nach dem Aufheizen nicht unbedingt auffallend hohe Hämatitkonzentrationen zeigten. Auch deuten besonders hohe Magnetitgehalte in der aufbereiteten Rohprobe nicht zwangsläufig auf einen vergleichsweise hohen Restgehalt an Magnetit nach dem Erhitzen hin. Eine Gesetzmäßigkeit zwischen der Intensität der Phasenumwandlung von Magnetit zu Hämatit ist demnach nicht herstellbar. Es zeigte sich jedoch eine vollständige Umwandlung des Ilmenitgehalts in Pseudobrookit und Rutil bei der Probe **Magnetiterz, Maphoha (RSA)**. Festzuhalten ist

aber auch, dass sich Magnetit nur in diesem Fall vollständig in Hämatit umgewandelt hatte. Reaktionen der einzelnen Fe-haltigen Mineralphasen untereinander sind dabei nicht auszuschließen. Die Anteile von Quarz und Fluorit blieben beim Erhitzen weitestgehend unverändert. Chlorit ist zwar röntgenografisch nach dem Versuch nicht mehr nachweisbar, im Dickschliff in entwässerter Form hingegen sehr wohl. Der vollständige Zerfall von Dolomit ist weiter oben im Text beschrieben.

Das Thermogramm der Probe **Magnetiterz, Thaba Chweu (RSA)** wies mit den weiteren Proben dieser Klasse keine große Ähnlichkeit auf, hingegen mit der Probe **Hämatiterz, n. n. s. (AMR)**, sowohl vom Gesamtmasseverlust von -4,15 % (s. Tab. 7-3, Δm_{ges} unkorrigiert) als auch vom Verlauf. Die aufbereitete Rohprobe von **Magnetiterz, Thaba Chweu (RSA)** zeigte in den nach Berechnung der Mineralphasengehalte mittels RIR-Methode 60 Gew.-% Magnetit, 15 Gew.-% Hämatit, 5 Gew.-% Goethit und mit 13 Gew.-% (korrigiert) einen relativ hohen Quarzgehalt (s. Kap. 6.9.2.3). Nach dem Erhitzen lag weiterhin mit 13 Gew.-% (korrigiert) der Quarz vor, hingegen ein Hämatitgehalt von 87 Gew.-% (s. Kap. 7.2.4.3), was für eine vollständig abgelaufene Umwandlung von Magnetit und Goethit in Hämatit spricht. Die Probe zeigte mit 0,14 Gew.-% einen relativ niedrigen C- und mit 2,05 Gew.-% einen relativ hohen Wassergehalt (s. Kap. 6.6), der sich durch den messbaren Mineralbestand nicht erklären lässt, denn allein Goethit entwässert von den nachgewiesenen Mineralen beim Erhitzen.

Die weitere Untersuchung der Proben **Magnetiterz, Magnet Cove (IMI)**, **Skarnerz, Norwegen (IMI)** und **Magnetiterz, Thaba Chweu (RSA)** wurde an dieser Stelle eingestellt. Die Probe **Magnetiterz, Magnet Cove (IMI)** weist kein Alleinstellungsmerkmal auf, welches ihre weitere Bearbeitung rechtfertigte. Die Probe **Skarnerz, Norwegen (IMI)** wurde ausgeschlossen, da der enthaltene Fluorit aufgrund seiner geringen Härte von 4 auf der Härteskala nach Mohs im Kraftwerk relativ leicht abradiert werden könnte, wenn Körner mit anderen oder auch mit Kraftwerksbauteilen kollidieren, so dass diese Probe von der Weiteruntersuchung in der Hauptstudie ausgeschlossen wurde. **Magnetiterz, Thaba Chweu (RSA)** verfügt zwar über Alleinstellungsmerkmale, wie einen Goethitgehalt, der zusammen mit Magnetit und Hämatit auftritt, nach dem Erhitzen zeigte sich jedoch von Seiten des Mineralbestands kein deutlicher Unterschied zu zahlreichen anderen untersuchten Proben dieser Arbeit.

7.3.2 Hämatit-dominierte Eisenerze

Allen Erzen aus der **Klasse der Hämatit-dominierten Eisenerze** war eine grundlegende Übereinstimmung, mit wenigen Variationen, bei den Gewichtsverläufen der Proben und ein Masseverlust beim Erhitzen auf 1000 °C gemeinsam (s. Kap. 7.1.1). Der geringste Gewichtsverlust trat dabei

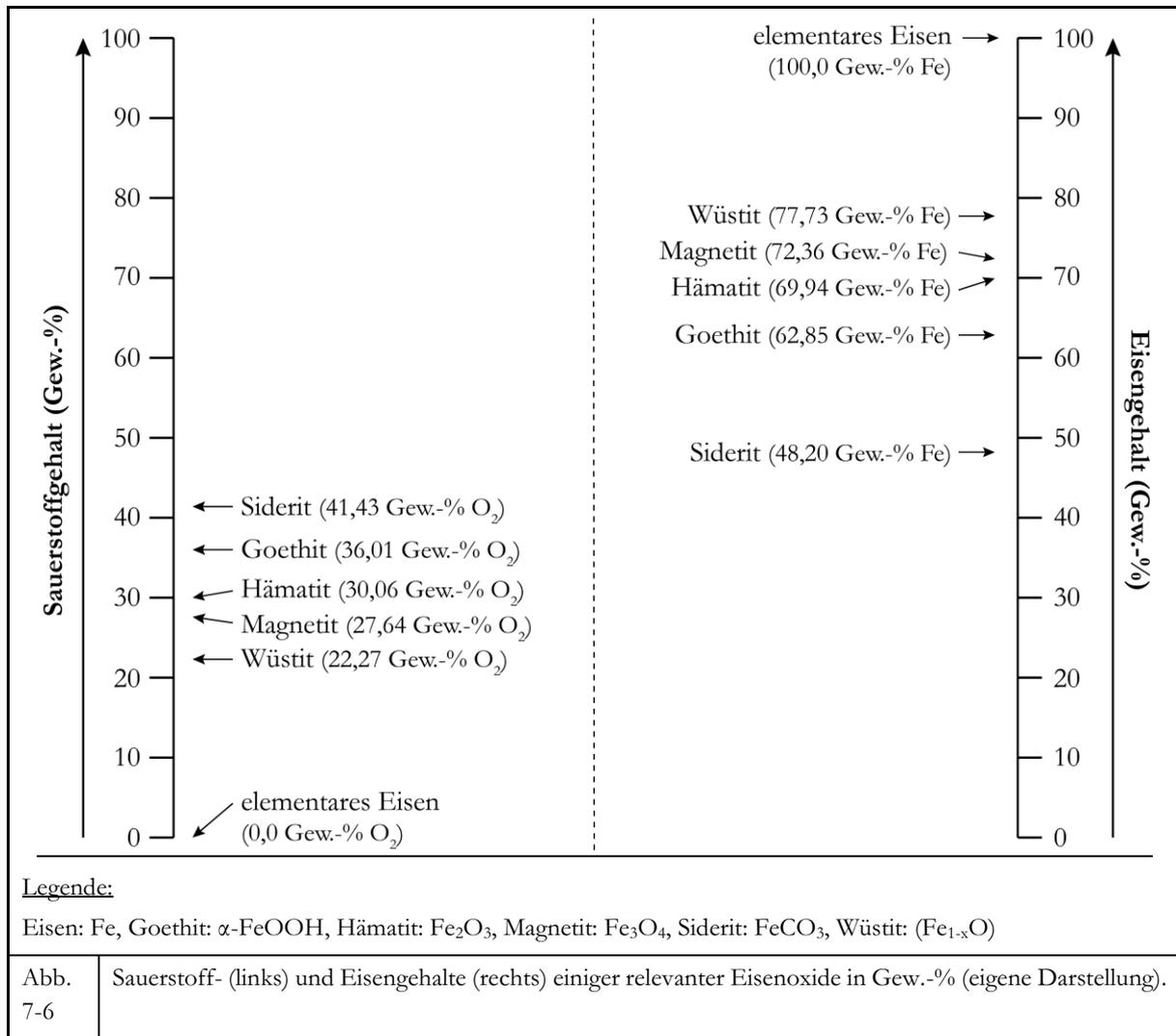
mit -0,05 % bei der Probe **Hämatiterz, Baffinland (SGA)** und der höchste mit -5,01 % bei **Hämatiterz, n. n. s. (AMR)** auf (s. Tab. 7-3, Werte unkorrigiert).

Die Masseverläufe an sich unterscheiden sich nur darin, dass bei der Probe **Roter Glaskopf, Toulkine (IMI)** und **Hämatiterz, Norwegen (IMI)** der Masseverlust in zwei Phasen von Statten geht. Bei den restlichen Proben vollzog sich der Masseverlust in einer Phase. Bei den Proben **Roter Glaskopf, Toulkine (IMI)** und **Hämatiterz, Norwegen (IMI)** lagen die Werte bei -2,37 % und -1,03 % (s. Tab. 7-3, Mittelwerte von Δm_{ges} unkorrigiert). Die Ursprungszusammensetzungen der aufbereiteten Rohproben (s. Tab. 6-7) differierten bei diesen Proben deutlich, so besteht die Probe **Roter Glaskopf, Toulkine (IMI)** aus 83 Gew.-% Hämatit, 10 Gew.-% Calcit, 5 Gew.-% Quarz und 2 Gew.-% Dolomit (s. Kap. 6.9.2.2). Die Probe **Hämatiterz, Norwegen (IMI)** hingegen aus 81 Gew.-% Hämatit (wie auch alle weiteren Proben dieser Klasse), 7 Gew.-% Magnetit, einem geringen Quarzanteil von 6 Gew.-% und einem geringen Biotitanteil von 6 Gew.-% (s. Kap. 6.9.2.2). Nach dem Aufheizversuch zeigte die Probe **Roter Glaskopf, Toulkine (IMI)** mit 95 Gew.-% einen sehr hohen Hämatitgehalt neben 2 Gew.-% Quarz und 3 Gew.-% Calciumoxid (s. Kap. 7.2.4.2) und die Probe **Hämatiterz, Norwegen (IMI)** 89 Gew.-% Hämatit, 6 Gew.-% Quarz und 5 Gew.-% Biotit (entwässert) (s. Kap. 7.2.4.2). Die Kohlenstoff-/Wasser-Analyse (s. Kap. 6.6) zeigte für die Probe **Roter Glaskopf, Toulkine (IMI)** mit 0,46 Gew.-% C- und 1,14 Gew.-% Wassergehalt Werte, die einen Masseverlust in zwei Phasen erklären können. Bei der Probe **Hämatiterz, Norwegen (IMI)** zeigten sich hingegen mit 0,18 Gew.-% C- und 0,07 Gew.-% Wassergehalt sehr niedrige Werte.

Es fällt bei der Probe **Roter Glaskopf, Toulkine (IMI)** auf, dass Periklas als Zersetzungsprodukt des Dolomits nach dem Erhitzen nicht mittels der XRD nachgewiesen werden kann. Calciumoxid als Produkt der thermischen Zersetzung von sowohl Calcit, als auch Dolomit lässt sich ermitteln. Weder Calciumoxid noch Periklas lassen sich mit den bildgebenden Methoden nachweisen. Die Probe zeigte auch nach dem Erhitzen unter Auflicht (s. Abb. 7-2 3a) und im Rückstreuелеktronenbild (s. Abb. 7-2 3b) teilweise noch die für den Roten Glaskopf typische faserige Struktur, ansonsten veränderte sich das Gefüge deutlich, bestehen die Körner nun aus homogen aufgebautem Hämatit.

Rechnerisch führte bei der Probe **Hämatiterz, Norwegen (IMI)** die Oxidation von 7 Gew.-% Magnetit zu Hämatit zu einer Massezunahme um 0,2 Gew.-%. Demgegenüber steht die Entwässerung des Biotits, was wiederum eine Gewichtsabnahme erklärt und die Vermutung des Vorliegens von Restfeuchte, nachdem die Probe im Ursprungszustand feucht war (s. Tab. 6-4), welche den Masseverlust zumindest teilweise erklären sollte. Weder unter Auflicht (s. Abb. 7-2 5a), noch im Rückstreuелеktronenbild (s. Abb. 7-2 5b) war der in Form von Linsen im μm -Bereich ursprünglich

vorliegende Magnetit nachweisbar. Die Probe stellte sich als aus Hämatit aufgebaute Partikel dar. Das Auftreten von Quarz und Biotit (entwässert) konnte ebenso verifiziert werden.



Bei den Proben **Hämatiterz, Minas Gerais (DH)**, **Hämatiterz, Carajás (DH)** und **Hämatiterz, n. n. s. (AMR)** trat eine Abflachung des Masseverlaufs ein, beginnend, je nach Probe, zwischen Minute 60 bis 80 (s. Kap. 7.1.1). Bei **Hämatiterz, Minas Gerais (DH)**, **Hämatiterz, Carajás (DH)** und **Hämatiterz, n. n. s. (AMR)** lagen die Masseverluste bei -1,96 %, -2,24 % und -5,01 % beim Erhitzen auf 1000 °C (s. Tab. 7-3, Mittelwerte von Δm_{ges} unkorrigiert). Die drei Proben enthielten in aufbereitetem Rohzustand, Reihenfolge wie oben, Gehalte von 82 Gew.-%, 81 Gew.-% bzw. 59 Gew.-% Hämatit, Goethitanteile von 13 Gew.-%, 16 Gew.-% und 26 Gew.-%, zudem Quarzanteile von 5 Gew.-% (korrigiert), 3 Gew.-% und 15 Gew.-% (s. Kap. 6.9.2.2). Der Goethitgehalt lässt sich mittels Kohlenstoff-/Wasser-Analyse (s. Kap. 6.6) nachvollziehen, lag der Wassergehalt bei der Probe **Hämatiterz, Minas Gerais (DH)** bei 1,18 Gew.-%, bei der Probe **Hämatiterz, Carajás (DH)** bei 1,73 Gew.-% und bei der Probe **Hämatiterz, n. n. s. (AMR)** bei 3,73 Gew.-%. Die C-Gehalte betragen bei diesen Proben weniger als 0,07 Gew.-%. Nach dem

Aufheizversuch hatte sich der Goethit in allen drei Fällen vollständig in Hämatit umgewandelt, so dass neben Hämatit nur noch Quarz nachgewiesen werden konnte (s. Kap. 7.2.4.2). Abbildung 7-6 zeigt den relativ hohen Sauerstoffgehalt von Goethit in Höhe von 36,01 Gew.-%, gleichwohl den verhältnismäßig niedrigen Fe-Gehalt von 62,85 Gew.-%. Rechnerisch könnte durch die Reaktion der jeweiligen Goethitanteile zu Hämatit weniger an Sauerstoff eingebaut werden, liegt bei Hämatit der Sauerstoffgehalt bei relativ niedrigen 30,06 Gew.-% und der Fe-Gehalt bei vergleichsweise hohen 69,94 Gew.-%. Die Addition der jeweiligen Wassergehalte mit der errechneten Sauerstoffabgabe führt mit geringer Abweichung zu den mittels Fein- und Thermowaage ermittelten Werten. Anzumerken ist, dass die drei Proben im Anlieferungszustand feucht waren. Auch hier könnte folglich Restfeuchte eine Rolle spielen.

Die Gewichtskurven der Proben **Hämatiterz, Sishen (TK)** und **MIOX ME400, Waldenstein (KMI)** zeigten eine hohe Übereinstimmung, da nach anfänglich starkem Masseverlust eine deutliche Abflachung ohne ein Erreichen des Konstantbleibens der Masse auftritt (s. Kap. 7.1.1). **Hämatiterz, Sishen (TK)** und **MIOX ME400, Waldenstein (KMI)** lagen bei -0,77 % und -0,90 % (s. Tab. 7-3, Mittelwerte von Δm_{ges} unkorrigiert). Die Röntgenpulverdiffraktogramme der aufbereiteten Rohproben zeigten für die Probe **Hämatiterz, Sishen (TK)** 97 Gew.-% Hämatit und 3 Gew.-% Quarz, was mit der Probe **MIOX ME400, Waldenstein (KMI)** mit 96 Gew.-% Hämatit, 2 Gew.-% Quarz (korrigiert), hingegen 2 Gew.-% Calcit weitestgehend übereinstimmte (s. Kap. 6.9.2.2). Nach dem Erhitzen lagen bei erstgenannter Probe mit 97 Gew.-% weiterhin sehr viel Hämatit und mit 3 Gew.-% relativ wenig Quarz vor, bei der zweitgenannten 97 Gew.-% Hämatit, 2 Gew.-% Quarz und 1 Gew.-% Calciumoxid (s. Kap. 7.2.4.2). Die Kohlenstoff-/Wasser-Analyse (s. Kap. 6.6) zeigt für die Probe **Hämatiterz, Sishen (TK)** einen C- von 0,03 Gew.-% und einen Wassergehalt von 0,26 Gew.-%. Die Werte für die Probe **MIOX ME400, Waldenstein (KMI)** lagen bei 0,06 Gew.-% für Kohlenstoff und bei 0,14 Gew.-% für Wasser. Diese Werte fielen sehr niedrig aus. Nachdem in der Probe **Hämatiterz, Sishen (TK)** bereits als einzige Fe-haltige Mineralphase Hämatit vorlag, war keine Gewichtszunahme infolge Oxidation zu erwarten. Die Gewichtsabnahme sollte auf den geringen Wassergehalt zurückzuführen sein. Bei **MIOX ME400, Waldenstein (KMI)** ist aus identischem Grund keine Gewichtszunahme zu erwarten. Den Masseverlust verursacht die thermische Zersetzung des Calcits, der zwar in der Kohlenstoff-/Wasser-Analyse (s. Kap. 6.6) nur durch geringe Kohlenstoffgehalte nachgewiesen werden konnte, mittels der XRD hingegen in der aufbereiteten Rohprobe, als auch in Form des Zersetzungsprodukts Calciumoxid nach dem Erhitzen. Die bildgebenden Methoden, wie auch EDS, deuten auf keine Veränderung der aufbereiteten Rohprobe von **Hämatiterz, Sishen (TK)** durch das Erhitzen hin, was analog für **MIOX ME400, Waldenstein (KMI)** gilt (s. Kap. 7.2.4.2).

Die Gewichtskurve von **Hämatiterz, Baffinland (SGA)** zeigte nur sehr geringe Masseveränderungen (s. Kap. 7.1.1), weshalb sie sich keiner der definierten Gruppen zuordnen ließ. Die aufbereitete Rohprobe bestand laut XRD aus 98 Gew.-% Hämatit und 2 Gew.-% Quarz (korrigiert) (s. Kap. 6.9.2.2). Nach dem Erhitzen auf 1000 °C konnten mit 98 Gew.-% Hämatit und 2 Gew.-% Quarz (korrigiert) identische Werte bestimmt werden (s. Kap. 7.2.4.2). Der C-Gehalt lag laut Kohlenstoff-/Wasser-Analyse (s. Kap. 6.6) bei 0,06 Gew.-%, der Wassergehalt bei 0,13 Gew.-%. Beide Werte fielen sehr niedrig aus. Rechnerisch ist eine Gewichtsveränderung durch Oxidation ausgeschlossen, da die aufbereitete Rohprobe bereits aus dem Oxidationsprodukt Hämatit bestand. Unter Auflicht (s. Abb. 7-2 1a) und im Rückstreuелеktronenbild (s. Abb. 7-2 1b) zeigen sich folglich Körner, die vollständig aus Hämatit bestehen. Veränderungen zur aufbereiteten Rohprobe (s. Abb. 6-6 1) sind keine erkennbar.

Festzuhalten ist, dass wenn in der aufbereiteten Rohprobe Hämatit vorlag, nach dem Erhitzen auch weiterhin Hämatit vorliegt. Dies gilt ebenso für Quarz und Biotit, wenngleich letzterer als entwässertes Biotit. Ursprünglich vorhandener Goethit hingegen war nicht mehr nachweisbar und vollständig in Hämatit umgewandelt worden, wie auch Magnetit. In welchem der obigen Schemata der Masseverlust verläuft, scheint einen gewissen Einfluss auf die Intensität von diesem zu haben.

Die weitere Untersuchung der Proben **Hämatiterz, Minas Gerais (DH)**, **Hämatiterz, Carajás (DH)** und **Hämatiterz, n. n. s. (AMR)** wurde an dieser Stelle beendet, da diese Proben kein Alleinstellungsmerkmal aufweisen, welches die weitere Untersuchung sinnvoll erscheinen lässt.

7.3.3 Nebengestein-dominierte Eisenerze

Die Thermogramme aus der **Klasse der Nebengestein-dominierten Eisenerze** fielen aufgrund ihres unterschiedlichen Mineralbestands sehr heterogen aus (s. Kap. 7.1.1). Die Probe **Bänderisenerz, Bogalatladi (RSA)** zeigte im Thermogramm (s. Kap. 7.1.1), dass die Probe zu Beginn der Aufheizungsphase ca. 0,29 Gew.-% Masse verliert, dann aber wieder schwerer wird, analog vergleichbaren Magnetit-dominierten Eisenerzen. Die Gesamtmasse hatte um 1,11 % zugenommen (s. Tab. 7-3, Mittelwerte von Δm_{ges} unkorrigiert). In der aufbereiteten Rohprobe setzte sich der Mineralphasenbestand laut der XRD aus 43 Gew.-% Quarz (korrigiert), 38 Gew.-% Magnetit und 19 Gew.-% Hämatit zusammen (s. Kap. 6.9.2.3). Der Kurvenverlauf wurde demnach vom Magnetitgehalt dominiert. Das Ergebnis der Kohlenstoff-/Wasser-Analyse (s. Kap. 6.6) zeigte vernachlässigbare Werte. Nach dem Erhitzen konnte weiterhin mit 43 Gew.-% (korrigiert) sehr viel Quarz, zudem ein Hämatitgehalt von 57 Gew.-% ermittelt werden (s. Kap. 7.2.4.3). Rechnerisch entspräche das einer Gewichtszunahme durch die Oxidation des Hämatits um 1,5 Gew.-%. Es

zeigte sich ebenso unter Aufsicht (s. Abb. 7-3 1a), dass die Umwandlung von Magnetit zu Hämatit hier nicht vollständig abgelaufen ist, so ist Magnetit im Zentrum der größeren Körner erhalten geblieben. Kleinere Körner waren vollständig in Hämatit umgewandelt worden, wohingegen in der aufbereiteten Rohprobe (s. Abb. 6-7 1a) die Körner noch weitestgehend aus Magnetit bestanden haben, der von Hämatit durchadert wurde.

Bei den Proben **Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (IMI)**, **Oolithisches Eisenerz, n. n. s. (AMR)** und **Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA)** traten laut Thermogramm mit mindestens -12,4 % (unkorrigiert) die größten Masseverluste von allen untersuchten Proben auf (s. Kap. 7.1.1). Die Ergebnisse der Feinwaage fallen mit -16,7 %, -14,0 % (Mittelwert) und -14,2 % (Mittelwert) signifikant höher aus und sind als die Angaben mit der höchsten Validität bei diesen drei Proben anzusehen. Die Kohlenstoff-/Wasser-Analysen (s. Kap. 6.6) zeigten für die Probe **Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (IMI)** einen C-Gehalt von 2,01 % und einen Wassergehalt von 13,8 %, für die Probe **Oolithisches Eisenerz, n. n. s. (AMR)** 1,19 % und 9,35 % und für die Probe **Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA)** 1,26 % und 8,75 %. Die aufbereitete Rohprobe von **Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (IMI)** enthielt mit 50 Gew.-% sehr viel Goethit, 20 Gew.-% Quarz (korrigiert), 14 Gew.-% Calcit, 11 Gew.-% Siderit und 6 Gew.-% Chlorit (s. Kap. 6.9.2.3). Die hohen C- und Wassergehalte werden durch die Gehalte an Siderit bzw. Goethit erklärt, wie auch für die folgenden zwei Proben. Die aufbereitete Rohprobe von **Oolithisches Eisenerz, n. n. s. (AMR)** zeigte im XRD 62 Gew.-% Goethit, 25 Gew.-% Siderit und 13 Gew.-% Quarz (korrigiert) (s. Kap. 6.9.2.3). Die aufbereitete Rohprobe von **Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA)** besteht, ähnlich wie die Probe Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (IMI) aus 49 Gew.-% Goethit, 20 Gew.-% Quarz (korrigiert), 13 Gew.-% Calcit, 11 Gew.-% Siderit und 7 Gew.-% Chlorit (s. Kap. 6.9.2.3). Nach dem Erhitzen auf 1000 °C haben sich die mittels der XRD messbaren Zusammensetzungen angenähert, so zeigte **Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (IMI)** 75 Gew.-% Hämatit, 20 Gew.-% Quarz und 5 Gew.-% Calciumoxid, **Oolithisches Eisenerz, n. n. s. (AMR)** mit 87 Gew.-% ebenso sehr viel Hämatit und 13 Gew.-% Quarz (korrigiert) und **Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA)** wieder eine mit der Probe **Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (IMI)** vergleichbare Zusammensetzung: 74 Gew.-% Hämatit, 20 Gew.-% Quarz (korrigiert) und 6 Gew.-% Calciumoxid (s. Kap. 7.2.4.3). Die Messwerte zeigen an, dass die Reaktionen vollständig abgelaufen sein müssen, sind die Edukte Goethit, Calcit und Siderit nicht mehr nachweisbar.

Alle drei Proben zeigten im Thermogramm einen zweistufigen Masseverlust, wobei die zweite Phase weniger stark als die erste verlief. Folglich führte die erste zur Entwässerung des Goethits,

die zweite zum thermischen Zerfall von Calcit und Siderit. Rechnerisch ergeben sich aus der Kohlenstoff-/Wasser-Analyse (s. Kap. 6.6) Gewichtsverluste von -21,2 Gew.-%, -13,2 Gew.-% und -13,4 Gew.-% durch die Abgabe von Wasser und CO₂. Diese Werte werden mit Ausnahme des erstgenannten, noch überschritten. Trotz dieser starken Masseverluste wiesen die Ooide eine hohe Formstabilität auf, wie die bildgebenden Methoden belegten, der typische Schalenbau war indes verschwunden (s. Kap. 7.2.4.3).

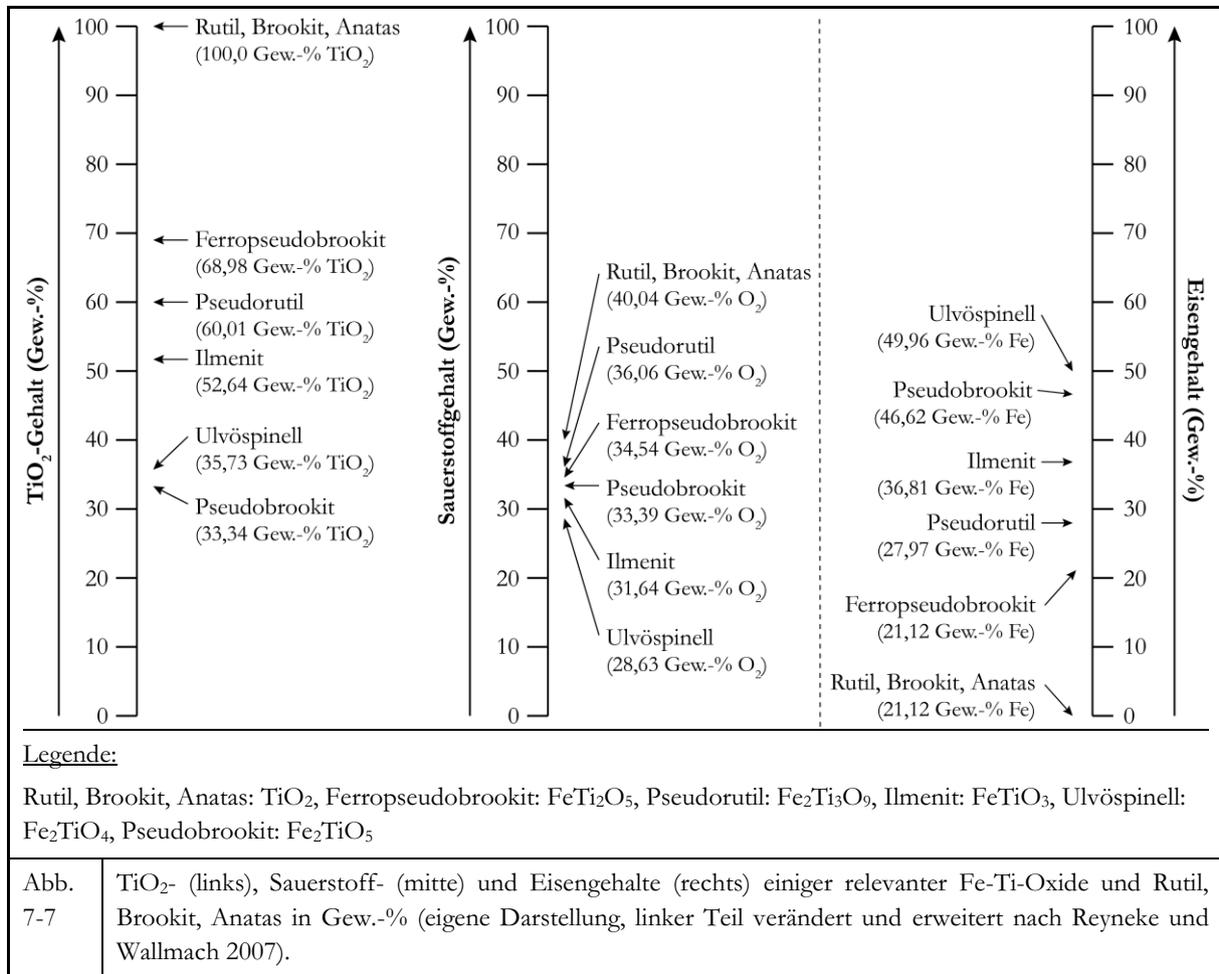
Festzuhalten ist, dass analog zu den Proben der zuvor besprochenen Klasse, hämatithaltige Proben nach dem Erhitzen weiterhin Hämatit enthalten, was ebenso für Quarz gilt. Magnetit reagierte zu Hämatit, konnte aber als Relikt, v. a. im Kern größerer Körner weiterhin nachgewiesen werden. Die Fe-Gehalte von Goethit und Siderit wiederum konnten vollständig dem neu gebildeten Hämatit zugerechnet werden. Dolomit und Calcit hatten sich beim Erhitzen thermisch zersetzt und waren daher nur noch über ihre Zersetzungsprodukte nachweisbar. Sowohl Chlorit als auch Biotit lagen nach Entnahme aus der TGA in entwässerter Form vor.

An dieser Stelle wurde die Bearbeitung der Proben **Magnetiterz, Thaba Chweu (RSA)**, **Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (IMI)** und **Oolithisches Eisenerz, n. n. s. (AMR)** eingestellt. Die Proben verfügen teilweise über Alleinstellungsmerkmale, wie der Sideritgehalt bei **Oolithisches Eisenerz, n. n. s. (AMR)**. Nach dem Erhitzen zeigte sich jedoch kein deutlicher Unterschied zu weiteren untersuchten Proben dieser Klasse.

7.3.4 Ilmenit-dominierte Eisenerze

Alle drei Vertreter der **Ilmenit-dominierten Eisenerze** zeigten ähnliche Masseverläufe im Thermogramm (s. Kap. 7.1.1), jedoch mit unterschiedlich starken Gewichtsschwankungen. So verloren zwar alle drei Proben bei Δm_2 an Masse, jedoch **Ilmeniterz, Capel (IFK)** mit 0,00111 g deutlich mehr als **Ilmeniterz, Egersund (IMI)** mit 0,00011 g und **Ilmeniterz, n. n. s. (IFK)** mit 0,00017 g. Der Masseverlust endete jeweils bei Minute 68 und 560 °C, Minute 61 und 520 °C und Minute 53 und 470 °C, Probenreihenfolge wie oben. Die Massezunahme war ebenso unterschiedlich stark ausgebildet, so lag diese bei **Ilmeniterz, Egersund (IMI)** bei 0,00308 g, bei **Ilmeniterz, n. n. s. (IFK)** bei 0,00249 g und bei **Ilmeniterz, Capel (IFK)** lediglich bei 0,00142 g. Insgesamt betrachtet betrug die Gesamtmasseänderung bei **Ilmeniterz, Egersund (IMI)** 2,58 %, bei **Ilmeniterz, n. n. s. (IFK)** 2,60 % und bei **Ilmeniterz, Capel (IFK)** nur 0,27 % (s. Tab. 7-3, Mittelwerte von Δm_{ges} unkorrigiert). Die Kohlenstoff-/Wasser-Analysen (s. Kap. 6.6) zeigten für die Proben dieser Klasse vernachlässigbare C-Gehalte. Die Wassergehalte differierten hingegen von Probe zu Probe sehr stark, so zeigte **Ilmeniterz, Capel (IFK)** einen solchen von 1,21 Gew.-%, **Ilmeniterz, n. n. s.**

(IFK) 0,90 Gew.-% und **Ilmeniterz, Egersund (IMI)** 0,08 Gew.-% was sich im Masseverlust im Thermogramm bei den beiden erstgenannten Proben abbildete, welcher bei der Probe **Ilmeniterz, Capel (IFK)** aber deutlich stärker ausfiel, bis dann ab 560 °C eine starke Gewichtszunahme einsetzte.



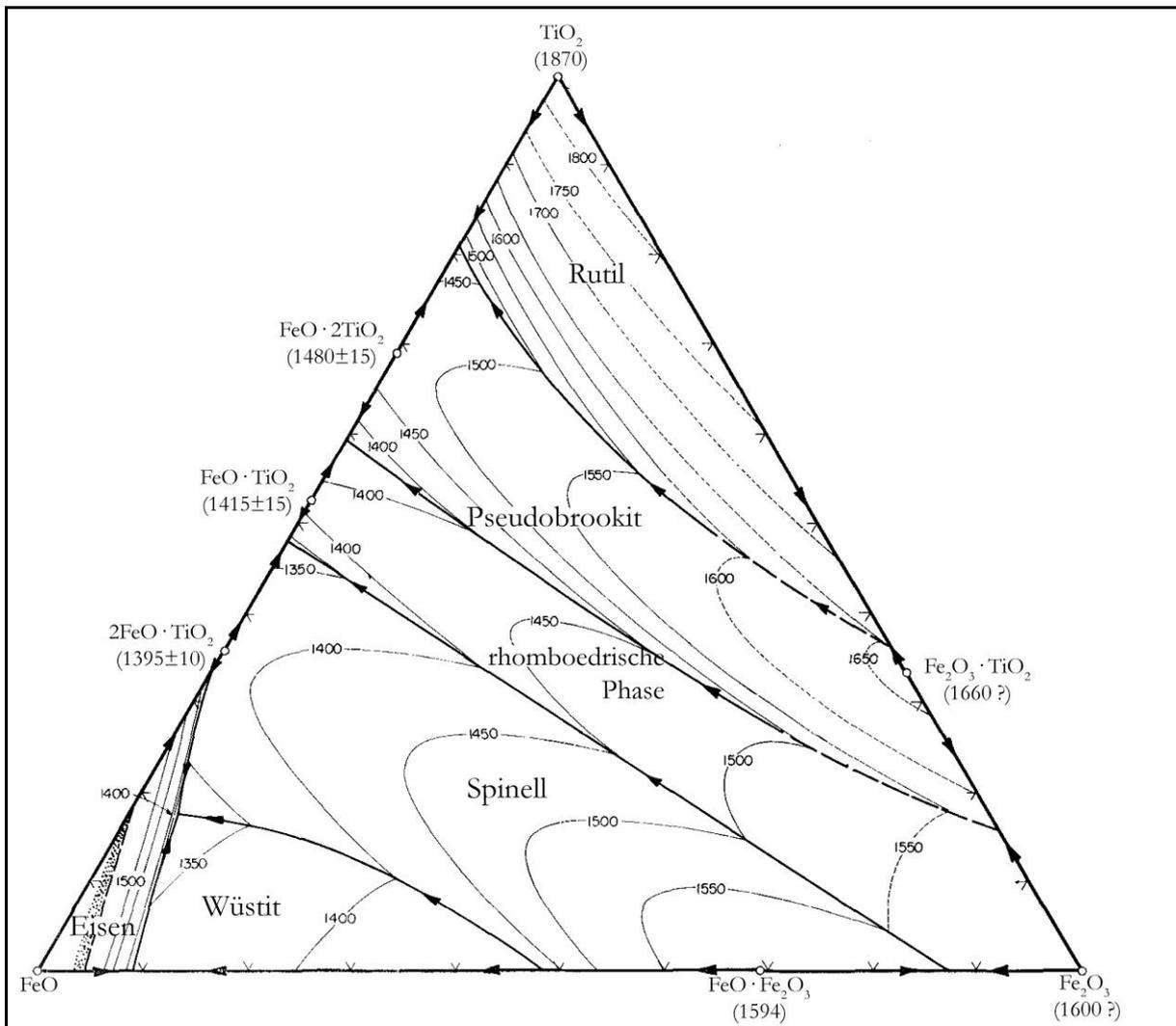
Der Mineralgehalt der aufbereiteten Rohproben lieferte als wichtigsten Bestandteil Ilmenit, welcher in allen drei Proben mit 77, 88 und 87 Gew.-%, Probenreihenfolge wie oben, dominierte (s. Kap. 6.9.2.4). **Ilmeniterz, Egersund (IMI)** wies zudem 10 Gew.-% Hämatit und 13 Gew.-% Plagioklas auf, **Ilmeniterz, n. n. s. (IFK)** 6 Gew.-% Hämatit und 6 Gew.-% Rutil und **Ilmeniterz, Capel (IFK)** 6 Gew.-% Hämatit und 7 Gew.-% Rutil. Nach dem Erhitzen zeigte sich die Fortführung des homogenen Erscheinens der Proben **Ilmeniterz, n. n. s. (IFK)** und **Ilmeniterz, Capel (IFK)**, so waren diese nun aus 69 bzw. 60 Gew.-% Pseudobrookit, 25 bzw. 28 Gew.-% Rutil und 6 bzw. 12 Gew.-% Hämatit zusammengesetzt. **Ilmeniterz, Egersund (IMI)** zeigte neben 69 Gew.-% Pseudobrookit, 12 Gew.-% Hämatit, 12 Gew.-% Plagioklas und 7 Gew.-% Rutil (s. Kap. 7.2.4.4).

Festzuhalten ist, dass sich der in der aufbereiteten Rohprobe vorliegende Ilmenit nach dem Erhitzen vollständig zu Hämatit, Rutil und Pseudobrookit umgewandelt hatte. Der O₂-Gehalt des Edukts Ilmenit liegt bei 31,64 Gew.-%, die O₂-Gehalte der genannten Produkte bei 30,06 Gew.-%, 40,04 Gew.-% und 33,39 Gew.-% (s. Abb. 7-7), was auf eine Gewichtszunahme hindeutet. Die Hämatit- und Plagioklasgehalte blieben hingegen annähernd unverändert. Rutil hatte ursprünglich nur in den Proben **Ilmeniterz, n. n. s. (IFK)** und **Ilmeniterz, Capel (IFK)** vorgelegen. Bei diesen Proben nahm der Rutilgehalt zu, bei **Ilmenit, Egersund (IMI)** bildete sich dieser erst durch die Aufheizung aus.

Rechnerisch würden sich Gewichtszunahmen von 2,7 Gew.-% bei **Ilmeniterz, Capel (IFK)**, 2,0 Gew.-% bei **Ilmeniterz, Egersund (IMI)** und 2,8 Gew.-% bei **Ilmeniterz, n. n. s. (IFK)** durch die Oxidation beim Erhitzen ergeben. Geht man davon aus, dass die oben genannten Wassergehalte in die Ofenatmosphäre abgegeben werden, können bei den beiden letztgenannten Übereinstimmungen mit den Messergebnissen aus Tab. 7-3 festgestellt werden. Bei der Probe **Ilmeniterz, Capel (IFK)** indes läge die Abweichung von den experimentell ermittelten Werten mit 1,5 Gew.-% vergleichsweise hoch.

Laut Literatur zerfällt Ilmenit bei relativ niedrigen Temperaturen in Hämatit und Rutil (vgl. Gupta et al. 1989). Ab einer Temperatur von 900 °C sollen Hämatit und Rutil wiederum Pseudobrookit bilden (Ghiorso et al 1991). Dies lässt darauf schließen, dass der Ilmenit zuerst vollständig in Hämatit und Rutil zerfiel und die Gehalte an diesen beiden Mineralphasen, die tlw. bereits in den aufbereiteten Rohproben vorlagen, ihr Maximum erreichten, bevor sich Pseudobrookit auszubilden begann. Diese Reaktion wurde nach dem Überschreiten der Haltezeit bei 1000 °C folglich abgebrochen, ohne vollständig abgelaufen zu sein. Die Temperaturen, bei denen die Reaktion zum Erliegen kam, liegen bei 975 °C (**Ilmeniterz, Egersund (IMI)**), 950 °C (**Ilmeniterz, Capel (IFK)**) und 915 °C (**Ilmeniterz, n. n. s. (IFK)**). Die Probe **Magnetiterz, Maphopha (RSA)**, die durch den Ilmenitgehalt in der aufbereiteten Rohprobe mit den Proben dieser Klasse im Masseverlauf der TGA große Übereinstimmungen aufweist zeigte hier eine Temperatur von 915 °C. Abbildung 7-8 belegt, dass die Reaktionen ohne die Aufschmelzung einzelner Mineralphasen ablaufen muss, da alle angegebenen Schmelzpunkte deutlich über 1000 °C liegen.

Bei den Proben dieser Klasse zeigte die Betrachtung der Dickschliffe mittels Auflicht- und Rasterelektronenmikroskopie aufgenommene Rückstreuelektronenbilder (s. Kap. 7.2.4.4) die Materialveränderungen bildhaft auf, die Unterscheidung von Pseudobrookit, Rutil und Hämatit war aufgrund einer feinen Verteilung kaum möglich. Die Probe **Magnetiterz, Maphopha (RSA)** zeigte hingegen ein Gefüge aufgewiesen, das eine gute Unterscheidbarkeit der Mineralphasen zulässt. Ein



Legende:

Eisen: Fe, Ferropseudobrookit: $\text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2$, bzw. FeTi_2O_5 , Hämatit: Fe_2O_3 , Ilmenit: $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$, bzw. FeTiO_3 , Magnetit: $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, bzw. Fe_3O_4 , Pseudobrookit: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$, bzw. Fe_2TiO_5 , rhomboedrische Phase: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$, bzw. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeTiO}_3$, Rutil, Brookit, Anatas: TiO_2 , Spinell: $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$, Ulvöspinell: $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$, bzw. Fe_2TiO_4 , Wüstit: Fe_{1-x}O , bzw. FeO

Abb. 7-8 | Ungefähre Liquidustemperaturen in °C für das System FeO-Fe₂O₃-TiO₂. Die Phasengrenzen sind durch die dickeren Linien gekennzeichnet. Die Pfeile zeigen jeweils in Richtung der niedrigeren Temperatur. Die gestrichelte Linie mit dem getüpfelten Bereich im Stabilitätsfeld von Eisen in der linken unteren Ecke des Dreiecksdiagramms, grenzt den Bereich ab, in dem flüssige Oxide und flüssiges Eisen zusammen vorkommen (nach Taylor 1963).

Unterschied der Körnformen, verglichen mit denen der aufbereiteten Rohprobe ggü. der nach dem Erhitzen vorliegenden, war nicht erkennbar.

An dieser Stelle wurde die Bearbeitung der Proben **Ilmeniterz, Egersund (IMI)** und **Ilmeniterz, n. n. s. (IFK)** eingestellt, da einerseits der in der erstgenannten Probe enthaltene Plagioklas stabil blieb und damit keinen Einfluss auf den Prozess zu haben schien, andererseits sich der Mineralbestand sehr ähnelte.

8 Ergebnisse der Hauptstudie

Für die Hauptstudie wurden insgesamt 12 Proben aus den vier Klassen, wie in Kapitel 5.3.1 beschrieben, verwendet. Diese Proben wurden in der Thermowaage auf die gewählte CLC-Betriebstemperatur von 900 °C aufgeheizt und steigend bis max. 14,5 Red.-Ox.-Zyklen oxidiert und reduziert. Diese sind für die Klasse der Magnetit-dominierten Eisenerze Magnetiterz, Maphopha (RSA), Magnetiterz, Thàch Khê (SGA), Magnetiterz, Afrika (DH) und Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK), für die Klasse der Hämatit-dominierten Eisenerze Hämatiterz, Baffinland (SGA), Hämatiterz, Sishen (TK), Roter Glaskopf, Toulkine (IMI), MIOX ME400, Waldenstein (KMI) und Hämatiterz, Norwegen (DH), für die Klasse der Nebengestein-dominierten Eisenerze Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA) und Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA) und für die Klasse der Ilmenit-dominierten Eisenerze Ilmeniterz, Capel (IFK).

Im Anschluss an diese Versuche fand eine Untersuchung der erzeugten Proben gemäß den in den Kapiteln 5.3.4 und 5.3.5 aufgeführten Methoden statt. Das folgende Kapitel 8.1 widmet sich daher der Datenauswertung der Aufzeichnungen der TGA, Kapitel 8.2 der Reaktivität der Probe beim schnellen Abkühlvorgang und Kapitel 8.3 der direkten Materialuntersuchung mit weiteren mineralogischen Methoden.

8.1 Aufzeichnungen der TGA und Vergleich mit den errechneten Maximalwerten für den Sauerstofftransport zwischen den Reaktoren

Tab. 8-1, Tab. 8-2 und Tab. 8-3 stellen Thermogramme unter Verzicht der grafischen Darstellung in Tabellenform dar (s. Kap. 5.3.4), wie sie bspw. in Abb. 8-1 abgebildet sind. Tab. 8-1 umfasst Proben, die 0,0 (finaler Red.-Ox.-Zyklus endete mit Oxidation), 0,5 (finaler Red.-Ox.-Zyklus endete mit Reduktion) und 1,0 (finaler Red.-Ox.-Zyklus endete mit Oxidation) Red.-Ox.-Zyklen, Tab. 8-2 Proben, die 5,0 Red.-Ox.-Zyklen (finaler Red.-Ox.-Zyklus endete mit Oxidation) und Tab. 8-3 Proben, die 14,5 Red.-Ox.-Zyklen (finaler Red.-Ox.-Zyklus endete mit Reduktion) erfahren haben. Zudem wurden einige Sonderfälle untersucht, die im Text als solche kenntlich gemacht sind. Die Standardwerte für die Reduktionsdauer lagen bei allen Messungen bei 15 Minuten und die Oxidationsdauer bei maximal 10 Minuten.

Die einzelnen Ergebnisse sollen Probe für Probe nach den Fragestellungen in Kapitel 5.3.1 und 5.3.2 untersucht und miteinander verglichen werden. So soll ermittelt werden, ob eine Aktivierung der Probe stattfindet, die Stärke der Gewichtszunahme, bzw. -abnahme, bei Oxidation und Reduk-

tion bestimmt werden, ebenso deren Verlauf mit zunehmender Zyklenzahl und eine mögliche Verkürzung der Red.- bzw. Ox.-Zeit bis zum Erreichen eines möglichen Endzustands. Auch die Frage, ob die Proben beim schnellen Abkühlen weiterreagieren, soll beantwortet werden.

Magnetiterz, Maphopha (RSA)

Magnetiterz, Maphopha (RSA) wurde in der TGA mit 0,5 (Probe Nr. 1), 1,0, (Probe Nr. 2), 5,0 (Probe Nr. 3) und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen (Probe Nr. 4) gefahren. Bei den Proben Nr. 1 bis 4 entspricht die Gewichtsveränderung bis zum Erreichen von 900 °C und dem Ende der ca. 10 Minuten andauernden Haltephase, nach Einbeziehung der Werte aus Abb. 5-3, maßgeblich den bereits in der Vorstudie ermittelten. Die Proben 1 (Einwaage: 0,05055 g) und 2 (Einwaage: 0,10063 g) zeigen in ca. 9 bzw. ca. 12 Minuten unter reduzierender Atmosphäre mit Methan in einer ersten Reduktionsphase Masseverluste von -0,00175 g bzw. -0,00450 g und in einer zweiten Reduktionsphase nach ca. 3 und ca. 4 Minuten weitere -0,00635 g bzw. -0,01010 g. Bei Probe Nr. 1 tritt hiernach eine Massezunahme auf, bei der die Probe innerhalb von ca. 2 Minuten um 0,00161 g schwerer wird. Hier war demnach ein Endzustand erreicht worden. Bei Probe 1 nimmt nach dem Abpumpen mittels Vakuumpumpe, dem Wechsel zur Stickstoffatmosphäre und schnellem Abkühlen das Probengewicht ab einer Temperatur von ca. 60 °C bis zum Erreichen der Raumtemperatur um 0,00020 g zu. Insgesamt verliert die Probe 13,4 % ihrer Masse.

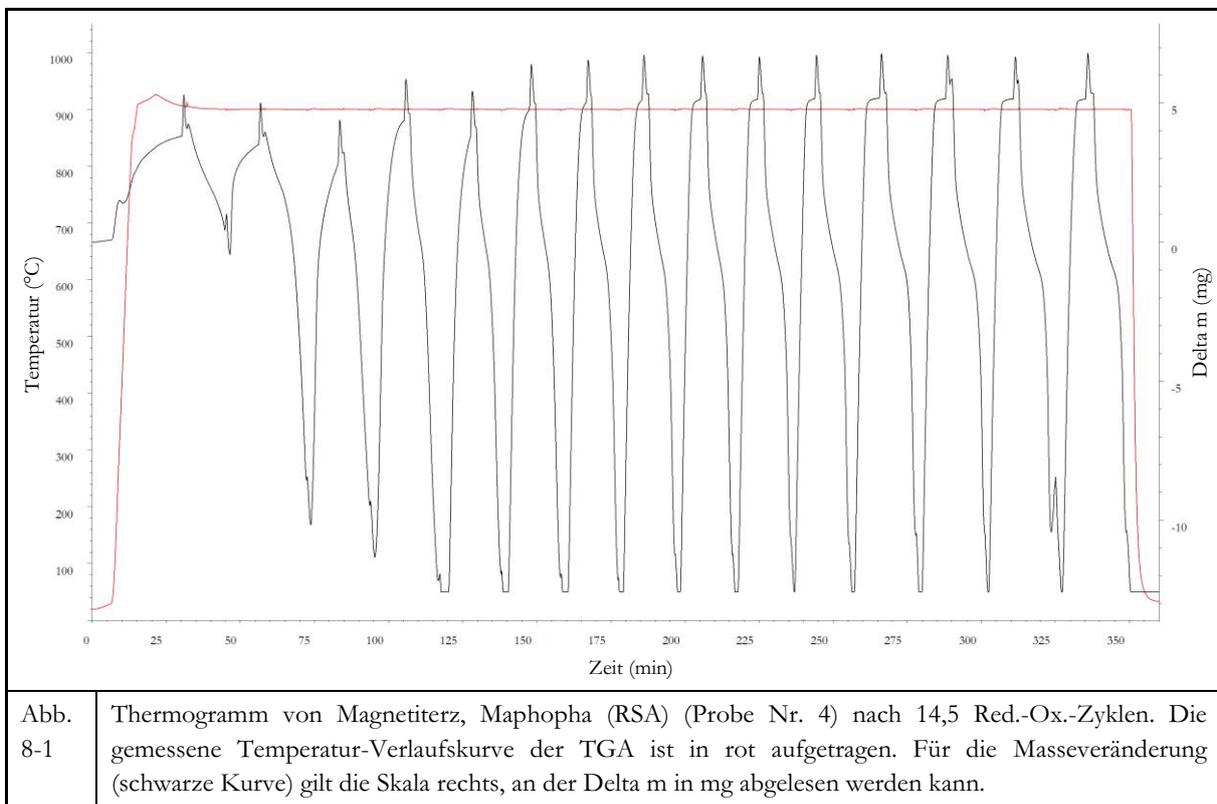


Abb. 8-1 Thermogramm von Magnetiterz, Maphopha (RSA) (Probe Nr. 4) nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen. Die gemessene Temperatur-Verlaufskurve der TGA ist in rot aufgetragen. Für die Masseveränderung (schwarze Kurve) gilt die Skala rechts, an der Delta m in mg abgelesen werden kann.

Probe 2 erfährt nach dem Wechsel zur Luftatmosphäre eine starke Massezunahme von ca. 0,01220 g innerhalb von ca. 3 Minuten (Δm_{10}). Hiernach schwächt sich die Massezunahme deutlich ab, so dass die Probe binnen 8 Minuten nur noch 0,00275 g schwerer wird. Dieser Vorgang verläuft demnach ebenso in zwei Reduktionsphasen. Die Gesamtmasseänderung beträgt +1,12 %.

In Probe 3 (Einwaage: 0,10049 g) und 4 (Einwaage: 0,10055 g) (s. Abb. 8-1) zeigt sich, dass der in zwei Phasen ablaufende Gewichtsverlust bei der Reduktion der Probe und die ebenso in zwei Phasen ablaufende Massezunahme bei der sich anschließenden Oxidation weiterhin zu beobachten sind. Die erste Phase der Reduktion verkürzt sich hingegen bereits deutlich bei der zweiten Reduktion. Ab der dritten Reduktion tritt eine Stabilisierung der Korrelation Masseverlust/Zeit auf, so dass nach immer derselben Reduktionsdauer derselbe Masseverlust in dieser ersten Phase aufgetreten ist. Mit der dritten Reduktion hat sich der Masseverlust der Phase 2 soweit beschleunigt, dass dieser in allen weiteren Reduktionen konstant bleibt. Diese Beobachtung lässt sich auch auf die Oxidation übertragen. Bereits ab der zweiten Oxidation beschleunigt sich diese deutlich. Diese Zweiphasigkeit bleibt auch hier weiterhin zu beobachten. Bezogen auf die Reduktion zeigt die Probe in der ersten Reduktion einen Masseverlust (Δm_3) von -0,00383 g innerhalb von 12 Minuten. Dieser Masseverlust steigert sich bereits mit der zweiten Reduktion auf -0,01257 g in 14 Minuten (Δm_7). In der fünfzehnten und letzten Reduktion liegen die Werte bei -0,01581 g in 11 Minuten (Δm_{59}). Der Gesamtmasseverlust liegt bei über -12,5 %. Ein Nachlassen der Reaktivität ist demnach nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen nicht zu beobachten.

Die XRD zeigte bei der aufbereiteten Rohprobe von Magnetit, Maphopa (RSA) einen Mineralbestand von 78 Gew.-% Magnetit und 22 Gew.-% Ilmenit (s. Tab. 6-6). Der vorliegende Magnetit kann bei den gegebenen Versuchsbedingungen theoretisch zu elementarem Eisen reduziert werden, Ilmenit zu $Fe_{1-x}O$ und TiO_2 , wobei $Fe_{1-x}O$ weiter zu elementarem Eisen reduziert werden kann. Dies ergibt rechnerisch Masseanteile der enthaltenen Elemente von 64,54 Gew.-% Fe, 28,52 Gew.-% O_2 und 6,94 Gew.-% Ti. Unter der Prämisse, dass Titan als Oxid (TiO_2) vorliegt, ergibt sich ein Gehalt von 64,54 Gew.-% Fe und 11,58 Gew.-% TiO_2 und damit ein Gesamtgehalt von 76,12 Gew.-% an nicht weiter reduzierbaren Komponenten. Folglich beträgt der maximal mögliche Masseverlust der Probe -23,88 Gew.-% (O_2).

Für eine vollständige Oxidation des Gesamteisengehalts von 64,54 Gew.-% zu Hämatit sind 27,74 Gew.-% O_2 erforderlich, der über die zugeführte Luft zur Verfügung steht. Folglich könnte die Probe bei Vorliegen elementaren Eisens bei einer Oxidation theoretisch 27,74 Gew.-% O_2 aufnehmen und bei einer Reduktion wieder abgeben.

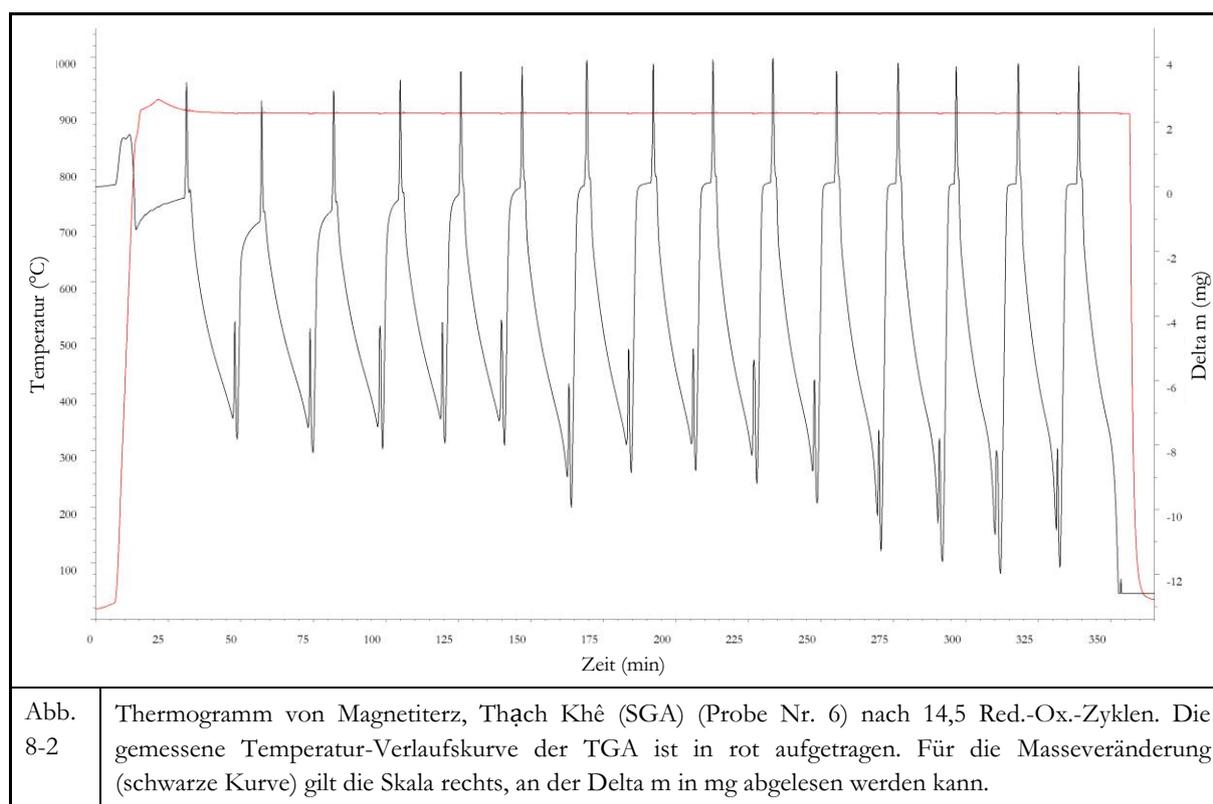
Bei diesem Material wird der errechnete maximal mögliche Masseverlust von -23,88 Gew.-% nicht erreicht. Probe Nr. 4 zeigt bei der 14. Oxidation eine Massezunahme von 17,6 Gew.-% bzw. 0,01770 g (Δm_{57}) innerhalb von 8 Minuten bei einer Einwaage von 0,10055 g und bei der darauffolgenden 15. Reduktion einen erneuten Masseverlust von -15,7 Gew.-% bzw. -0,01581 g (Δm_{59}) innerhalb von 11 Minuten. Diese Werte deuten zwar darauf hin, dass nach der Reduktion Eisen in elementarer Form vorliegt, jedoch keine vollständige Reduktion des Sauerstoffträgers zu elementarem Eisen stattgefunden hat, da der Abstand zu den errechneten 27,74 Gew.-% O₂ zu groß erscheint, der aufgenommen werden könnte, läge alles enthaltene Eisen elementar vor. Eine Verlängerung der Reduktionsdauer könnte hingegen zu einer weitergehenden Reduktion des Sauerstoffträgers zu elementarem Eisen führen, hingegen erst ab der dritten Reduktion und damit einer höheren Anzahl an Red.-Ox.-Zyklen. Mögliche Reaktionen von Kohlenstoff aus dem Brenngas mit dem reduzierten Sauerstoffträger sind bei diesen Überlegungen nicht eingerechnet.

Magnetitierz, Thạch Khê (SGA)

Das Magnetitierz, Thạch Khê (SGA) wurde in der TGA mit 0,0 (Probe Nr. 1), 0,5 (Probe Nr. 3), 1,0, (Probe Nr. 4), 5,0 (Probe Nr. 5) und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen (Probe Nr. 6) getestet. Das schnelle Aufheizen (Probe Nr. 1) mit einer Haltezeit von ca. 15 Minuten bei 900 °C liefert vergleichbare Werte wie bei der Vorstudie. Der Masseverlust fällt jedoch mit -2,73 % in der Hauptstudie etwas größer aus. Dieser Masseverlust in der Aufheizphase lässt sich bei allen getesteten Proben von Magnetitierz, Thạch Khê (SGA) (1 bis 6) nachvollziehen. Bei Probe Nr. 3 (Einwaage: 0,05011 g) fand eine Reduktion für eine Dauer von ca. 18 Minuten statt. Diese verlief in zwei Phasen und endete nach dem Erreichen eines maximalen Gewichtsverlusts von -0,00748 g ($\Delta m_7 + \Delta m_8$) mit einer erneuten Gewichtszunahme, die mit Minute 16 der Reduktion begann. Zu diesem Zeitpunkt wurde mit Stickstoff geflutet, um den Zustand der Probe für weitere Untersuchungen zu konservieren. Bei Probe Nr. 4, einem vollständigen Red.-Ox.-Zyklus, mit einer Reduktion für eine Zeitdauer von ca. 18 Minuten, kam es nicht zu einer erneuten Gewichtszunahme, der Messbereich der TGA wurde hingegen verlassen (t_9). Insgesamt betrachtet, trat zwischen Proben Nr. 1 und 4, mit -2,73 % und -2,79 % eine annähernd identische Gewichtsveränderung auf. Die Probe konnte im Fall von Probe Nr. 4 wieder auf die Masse nach dem schnellen Aufheizen oxidiert werden. Sowohl Reduktion als auch Oxidation liefen jeweils in zwei Phasen ab, was sich bei den Proben 1 bis 6 ausnahmslos wiederholt.

Bei den Proben Nr. 5 und 6 (s. Abb. 8-2) nimmt die Reaktivität während der Reduktionsdauer deutlich zu. Ein hoher Masseverlust bei kurzer Reduktionsdauer, ab dem Punkt, an dem die Re-

duktion erkennbar die zweite Reduktionsphase wird, wie oben beschrieben, erstmals in der Messung erreicht und das Gewicht nimmt schneller ab. Dies geschieht bei Probe Nr. 5 bereits während der dritten Reduktion, bei Probe Nr. 6 erst deutlich erkennbar bei der 11. Reduktion. So lag der Gewichtsverlust bei Probe 6 (Einwaage: 0,10018 g) bei der zweiten Reduktion bei -0,00701 g in 14 Minuten (Δm_3), bei der 15. wurde der Messbereich der TGA nach 12 Minuten verlassen (Δm_{59}). Der Gesamtmasseverlust liegt bei über -12,5 %. Ein Nachlassen der Reaktivität ist nicht zu beobachten.



Die bislang nicht besprochene Probe Nr. 2 (0,5 Red.-Ox.-Zyklen, Einwaage: 0,05025 g) beschreibt einen Sonderfall, bei dem nach dem Erreichen eines Endpunkts der Reduktion nach ca. 15 Minuten, an dem die Probe nicht weiter an Masse verlor, anschließend innerhalb von weiteren ca. 32 Minuten die Probe bis zum Erreichen der Messgrenze bei 0,01230 g wieder stark an Masse gewann.

Die XRD zeigt bei der aufbereiteten Rohprobe von Magnetiterz, Thạch Khê (SGA) einen Mineralbestand von 84 Gew.-% Magnetit und 16 Gew.-% Dolomit (s. Tab. 6-6). Der vorliegende Magnetit kann bei den gegebenen Versuchsbedingungen theoretisch zu elementarem Eisen reduziert werden. Dolomit zerfällt über ein Zwischenstadium, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 = \text{MgO} + \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2$, zu $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 = \text{MgO} + \text{CaO} + 2 \text{CO}_2$ (vgl. Hedvall 1953). Dies ergibt rechnerisch Masseanteile der enthaltenen Elemente von 60,78 Gew.-% Fe, 31,55 Gew.-% O_2 , 3,48 Ca, 2,11 Mg Gew.-% und 2,08 Gew.-% C. Unter der Prämisse, dass Calcium und Magnesium als Oxide (CaO und MgO) im

System verbleiben und Kohlenstoff als CO_2 mit dem Abgasstrom aus dem System entfernt wird, ergibt sich ein Gehalt von 60,78 Gew.-% Fe, 4,87 Gew.-% CaO, 3,50 Gew.-% MgO und damit ein Gesamtgehalt von 69,14 Gew.-% an nicht weiter reduzierbaren Komponenten. Folglich beträgt der maximal mögliche Masseverlust -30,86 Gew.-%. Dieser setzt sich zusammen aus -23,22 Gew.-% O_2 und -7,64 Gew.-% CO_2 .

Für eine vollständige Oxidation des Gesamteisengehalts von 60,78 Gew.-% zu Hämatit sind 26,12 Gew.-% O_2 erforderlich, der über die zugeführte Luft zur Verfügung steht. Folglich könnte die Probe bei Vorliegen elementaren Eisens bei einer Oxidation theoretisch 26,12 Gew.-% O_2 aufnehmen und bei einer Reduktion wieder abgeben.

Bei diesem Material wird der errechnete maximal mögliche Masseverlust von -30,86 Gew.-% nicht erreicht. Probe Nr. 6 zeigt bei der 14. Oxidation eine Massezunahme von 12,0 % bzw. 0,01195 g (Δm_{57}) innerhalb von 6 Minuten bei einer Einwaage von 0,10018 g und bei der darauffolgenden 15. Reduktion einen erneuten Masseverlust von -12,7 % bzw. $<-0,01276$ g (Δm_{59}) innerhalb von 12 Minuten. Diese Werte deuten zwar darauf hin, dass nach der Reduktion Eisen in elementarer Form vorliegt, jedoch keine vollständige Reduktion stattgefunden hat, da der Abstand zu den errechneten 26,12 Gew.-% O_2 zu groß erscheint, der aufgenommen werden könnte, läge alles enthaltene Eisen elementar vor. Eine Verlängerung der Reduktionsdauer könnte hingegen zu einer weitergehenden Reduktion des Sauerstoffträgers zu elementarem Eisen führen, wie bei Probe Nr. 3 zu beobachten, bei welcher die Masseveränderung nach einer Reduktionsdauer von 25 Minuten bei -0,00687 g ($\Delta m_6 + \Delta m_7$) (Einwaage: 0,05034 g) und damit -13,7 Gew.-% erreicht, was auf einen sehr vergleichsweise höheren Gehalt an elementarem Eisen hindeutet. Mögliche Reaktionen von Kohlenstoff aus dem Brenngas mit dem reduzierten Sauerstoffträger oder dem enthaltenen Quarz sind bei diesen Überlegungen nicht eingerechnet.

Magnetiterz, Afrika (DH)

Die Probe Magnetiterz, Afrika (DH) wurde in der TGA mit 0,0 (Probe Nr. 1), 0,5 (Probe Nr. 2), 1,0, (Probe Nr. 3), 5,0 (Proben Nr. 4 und 5) und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen (Probe Nr. 6) getestet. Das schnelle Aufheizen (Probe Nr. 1) mit einer relativ lang gewählten Haltezeit von ca. 25 Minuten bei 900 °C liefert einen vergleichbaren Verlauf wie bei der Vorstudie, die Massezunahme ist jedoch mit 1,11 % etwas niedriger als bei der Vorstudie mit 2,30 %. Bei Probe Nr. 2 und einer mit 53 Minuten relativ lang gewählten Reduktionsdauer trat ein Masseverlust von -7,73 % auf. Bei Probe Nr. 3 liegt eine Massezunahme von 0,52 % vor. Der Masseverlust bei der Reduktion war analog dem von Probe Nr. 2. Die Messung mit 5,0 Red.-Ox.-Zyklen wurde zweimal mit unterschiedlichen Reduktionsdauern durchgeführt. Die Durchführung zu Probe Nr. 4 hielt sich dabei strikt an eine

Reduktionsdauer von 15 und eine Oxidationsdauer von 10 Minuten. Bei Probe Nr. 5 hingegen wurden die Reduktionsdauern mit 15 bis 31 Minuten länger gewählt. Dieser Fall zeigt deutlich, dass bei Standardzeiten bei der Reduktion nicht immer der maximal mögliche Wert erreicht werden kann, so wird bei Probe Nr. 4 (Einwaage: 0,10099 g) in der 5. Reduktion ein Maximalwert von -0,00420 g in 15 Minuten erreicht (Δm_{19}). Bei Probe Nr. 5 (Einwaage: 0,05090 g) zeigt hingegen die 5. Reduktion einen Wert von -0,00760 g in 15 Minuten (Δm_{19}). Auch hier läuft die Reduktion in zwei Phasen ab. Wird die zweite Reduktionsphase nicht erreicht, werden auch keine hohen Masseverluste erzielt. Auch die Oxidation ist zweiphasig. Für Probe Nr. 6 (Einwaage: 0,10020 g) (s. Abb. 8-3) wurden wieder Standardwerte für die Dauer von Reduktion und Oxidation gewählt. Bei der 15. Reduktion liegt der Masseverlust bei -0,00754 g in 15 Minuten (Δm_{59}). Der Wert hat sich demnach von der ersten Reduktion mit einem Masseverlust von -0,00392 g in 13 Minuten (Δm_3) deutlich erhöht, die zweite Reduktionsphase ist hingegen nicht erreicht worden und damit keine größeren Masseverluste. Der Gesamtmasseverlust liegt bei -6,16 %. Ein Nachlassen der Reaktivität ist nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen nicht zu beobachten.

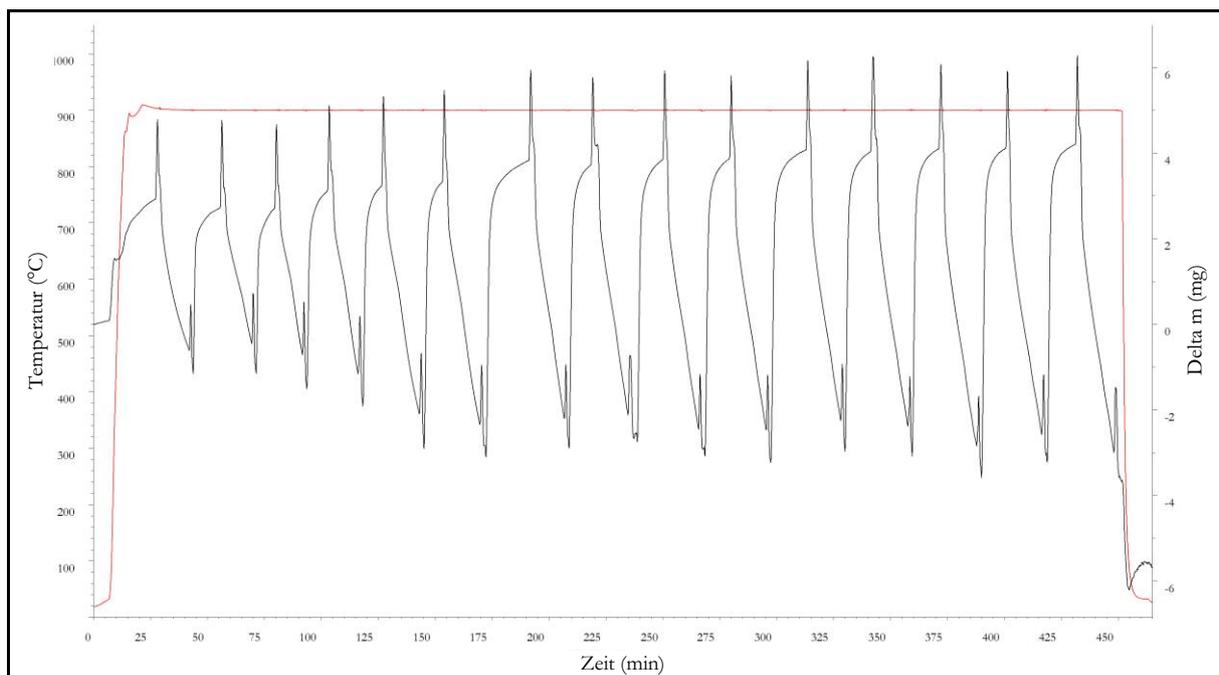


Abb. 8-3 Thermogramm von Magnetiterz, Afrika (DH) (Probe Nr. 6) nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen. Die gemessene Temperatur-Verlaufskurve der TGA ist in rot aufgetragen. Für die Masseveränderung (schwarze Kurve) gilt die Skala rechts, an der Delta m in mg abgelesen werden kann.

Die XRD zeigte bei der aufbereiteten Rohprobe von Magnetiterz, Afrika (DH) einen Mineralbestand von 93 Gew.-% Magnetit und 70 Gew.-% Quarz (s. Tab. 6-6). Der vorliegende Magnetit kann bei den gegebenen Versuchsbedingungen theoretisch zu elementarem Eisen reduziert werden. Dies ergibt rechnerisch Masseanteile der enthaltenen Elemente von 67,29 Gew.-% Fe, 29,43 Gew.-% O₂ und 3,27 Gew.-% Si. Unter der Prämisse, dass Quarz weiterhin vorliegt, ergibt sich ein

Gehalt von 67,29 Gew.-% Fe und 7 Gew.-% SiO₂ und damit ein Gesamtgehalt von 74,29 Gew.-% an nicht weiter reduzierbaren Komponenten. Folglich beträgt der maximal mögliche Masseverlust -25,71 Gew.-% (O₂).

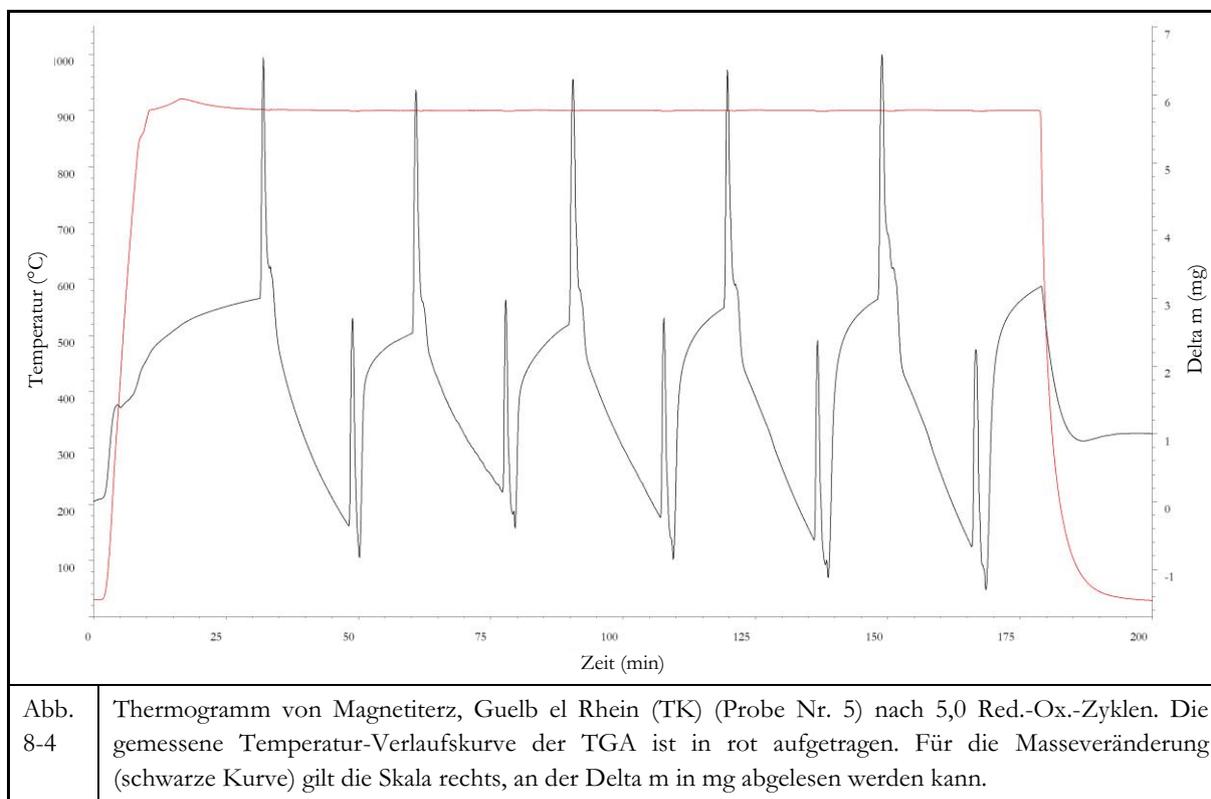
Für eine vollständige Oxidation des Gesamteisengehalts von 67,29 Gew.-% zu Hämatit sind 28,92 Gew.-% O₂ erforderlich, der über die zugeführte Luft zur Verfügung steht. Folglich könnte die Probe bei Vorliegen elementaren Eisens bei einer Oxidation theoretisch 28,92 Gew.-% O₂ aufnehmen und bei einer Reduktion wieder abgeben.

Bei diesem Material wird der errechnete maximal mögliche Masseverlust von -25,71 Gew.-% nicht erreicht. Probe Nr. 6 (Einwaage: 0,10020 g) zeigt bei der 14. Oxidation eine Massezunahme von 7,46 % bzw. 0,00747 g (Δm_{57}) innerhalb von 13 Minuten und bei der darauffolgenden 15. Reduktion einen erneuten Masseverlust von -7,52 % bzw. -0,00754 g (Δm_{59}) innerhalb von 15 Minuten. Diese Werte deuten nicht darauf hin, dass nach der Reduktion Eisen in elementarer Form vorliegt, da der Abstand zu den errechneten 28,92 Gew.-% O₂ zu groß ist, der aufgenommen werden könnte, läge alles enthaltene Eisen elementar vor. Eine Verlängerung der Reduktionsdauer scheint zwar zu einer weitergehenden Reduktion des Sauerstoffträgers zu führen, wie bei Probe Nr. 2 zu beobachten, bei welcher die Masseveränderung nach einer Reduktionsdauer von 53 Minuten bei -0,00415 g ($\Delta m_5 + \Delta m_6$) (Einwaage: 0,05070 g) und damit -8,18 Gew.-% erreicht, was aber nicht auf die Bildung elementaren Eisens hindeutet. Mögliche Reaktionen von Kohlenstoff aus dem Brenngas mit dem reduzierten Sauerstoffträger oder dem enthaltenen Quarz sind bei diesen Überlegungen nicht eingerechnet.

Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK)

Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK) wurde in der TGA mit 0,0 (Probe Nr. 1), 0,5 (Probe Nr. 2), 1,0, (Probe Nr. 4) und 5,0 (Probe Nr. 5) gefahren. Schnelles Aufheizen (Probe Nr. 1) mit einer relativ langen Haltezeit von ca. 25 Minuten bei 900 °C liefert einen vergleichbaren Verlauf wie bei der Vorstudie und bei dem zuvor besprochenen Magnetiterz, Afrika (DH). Auch alle weiteren Untersuchungen zeigen bei diesem Erz vergleichbare Verläufe, weshalb auf einen Versuch mit 14,5 Red.-Ox.-Zyklen verzichtet wurde. Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK) zeigt zudem, dass bei Probe Nr. 5 (s. Abb. 8-4) (Einwaage: 0,10041 g) bei den Standarddauern von Reduktion und Oxidation, gerade bei der Reduktion, die Phase 2 mit dem gewünschten starken Masseverlust nicht erreicht wurde. Ein Nachlassen der Reaktivität ist auch bei diesem Versuch nicht zu beobachten, aber auch keine signifikante Beschleunigung, wie der Vergleich der Masseverluste zwischen der ersten und der fünften Reduktion belegt: -0,00371 g nach 15 Minuten (Δm_3) und -0,00403 g nach 14 Minuten (Δm_{19}). Auch dies deckt sich mit den Beobachtungen an der Probe Magnetiterz, Afrika (DH).

Die bislang nicht besprochene Probe Nr. 3 (0,5 Red.-Ox.-Zyklen) beschreibt einen Sonderfall, bei dem die Probe für ca. 46 Minuten reduziert wurde, was zu einer erneuten Massezunahme bis zur Beendigung der Messung nach Masseverlust, der bei Probe Nr. 2 (Einwaage: 0,10027 g) auch zu beobachten ist (-0,00396 g nach 21 Minuten Δm_0), führte.



Die XRD zeigte bei der aufbereiteten Rohprobe von Magnetit, Guelb el Rhein (TK) einen Mineralbestand von 86 Gew.-% Magnetit, 7 Gew.-% Quarz und 7 Gew.-% Hämatit (s. Tab. 6-6). Der vorliegende Magnetit, wie auch der Hämatit, können bei den gegebenen Versuchsbedingungen theoretisch zu elementarem Eisen reduziert werden, wohingegen Quarz erhalten bleibt. Dies ergibt rechnerisch Masseanteile der enthaltenen Elemente von 67,12 Gew.-% Fe, 29,60 Gew.-% O₂ und 3,27 Gew.-% Si und. Unter der Prämisse, dass Quarz vorliegt, ergibt sich ein Gehalt von 67,12 Gew.-% Fe und 7 Gew.-% SiO₂ und somit ein Gesamtgehalt von 74,12 Gew.-% an nicht weiter reduzierbaren Komponenten. Folglich beträgt der maximal mögliche Masseverlust -25,88 Gew.-% (O₂).

Für eine vollständige Oxidation des Gesamteisenanteils von 67,12 Gew.-% zu Hämatit sind 28,85 Gew.-% O₂ erforderlich, der über die zugeführte Luft zur Verfügung steht. Folglich könnte die Probe bei Vorliegen elementaren Eisens bei einer Oxidation theoretisch 28,85 Gew.-% O₂ aufnehmen und bei einer Reduktion wieder abgeben.

Bei diesem Material wird der errechnete maximal mögliche Masseverlust von -25,88 Gew.-% nicht erreicht. Probe Nr. 5 (Einwaage: 0,10041 g) zeigt bei der 5. Reduktion einen Masseverlust von -4,01 % bzw. -0,00403 g nach 14 Minuten (Δm_{19}) und bei der darauffolgenden 5. Oxidation eine erneute Massezunahme von 4,46 % bzw. 0,00448 g (Δm_{21}) innerhalb von 10 Minuten. Diese Werte deuten nicht darauf hin, dass nach der Reduktion Eisen in elementarer Form vorliegt, da der Abstand zu den errechneten 28,85 Gew.-% O₂ zu groß ist, der aufgenommen werden könnte, läge alles enthaltene Eisen elementar vor. Eine Verlängerung der Reduktionsdauer, wie bei Probe Nr. 2 und insbesondere 3 getestet, führte nicht zu einer Beschleunigung der Reduktion des Sauerstoffträgers zu elementarem Eisen. Mögliche Reaktionen von Kohlenstoff aus dem Brenngas mit dem reduzierten Sauerstoffträger oder dem enthaltenen Quarz sind bei diesen Überlegungen nicht eingerechnet.

Hämatiterz, Baffinland (SGA)

Hämatiterz, Baffinland (SGA) war das erste von fünf Hämatiterzen, welches in der Hauptstudie wie folgt gefahren wurde: TGA mit 0,5 (Probe Nr. 3), 1,0 (Probe Nr. 4), 5,0 (Probe Nr. 5) und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen (Probe Nr. 6). Probe Nr. 3 (Einwaage: 0,05034 g) zeigt in der 10-minütigen Haltephase keine Massezunahme. Bei den weiteren Proben verhält sich dies analog. Die anschließende Reduktion verläuft, wie bei allen bislang beschriebenen Proben in zwei Phasen. Nach ca. 25 Minuten und einem Gewichtsverlust von -0,00377 g (Δm_6) beginnt die zweite Reduktionsphase, bei der die Probe weiter schnell an Masse verliert: -0,00310 g (Δm_7) innerhalb einer Minute. Mit dem Erreichen des Messpunkts t_8 kehrte sich die Masseveränderung ins Positive um, die Probe legte an Gewicht zu: -0,00020 g in 3 Minuten (Δm_8). Insgesamt trat ein Masseverlust von -15,3 % auf. Bei Probe Nr. 4 (Einwaage: 0,10045 g) differiert die Reduktionsphase nicht von der bei der zuvor besprochenen Probe. Mit der folgenden Oxidation nimmt das Probengewicht zuerst um 0,00730 g in 3 Minuten stark zu (Δm_8), was sich aber in einer zweiten Oxidationsphase mit einer weiteren Massezunahme von 0,00070 g innerhalb von 9 Minuten (Δm_9) stark abschwächt. Bei Probe Nr. 5 (Einwaage: 0,10041 g) und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen bei Standardauern von Reduktion und Oxidation tritt eine relativ geringe Steigerung der Reaktivität mit -0,00440 g (Δm_3) bei der ersten und -0,00644 g (Δm_9), bei der fünften Reduktion auf. Die zweite Reduktionsphase wird nie erreicht, bei der Oxidation hingegen sind zwei Phasen erkennbar. Die Gesamtmasseänderung liegt bei -0,37 %. Probe Nr. 6 (s. Abb. 8-5) (Einwaage: 0,10015 g) zeigt ebenso eine deutliche Steigerung der Reaktivität mit -0,00491 g in 16 Minuten (Δm_3) bei der ersten und -0,00870 g in 15 Minuten (Δm_{59}) bei der 15. Reduktion. Der Gesamtmasseverlust liegt bei mindestens -7,92 %. Ein Nachlassen der Reaktivität ist nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen demnach nicht zu beobachten.

Die bislang nicht behandelte Probe Nr. 1 (0,0 Red.-Ox.-Zyklen) wurde für eine Dauer von ca. 15 Minuten oxidiert. Es fand keine signifikante Masseveränderung nach dem Erreichen der Zieltemperatur statt. Probe Nr. 2 (0,5 Red.-Ox.-Zyklen) beschreibt, verglichen mit dem oben beschriebenen Sonderfall der Probe Nr. 3, den Standardverlauf der Messung mit 0,5 Red.-Ox.-Zyklen, bei dem die Reduktion nach ca. 17 Minuten beendet wurde, noch vor dem Erreichen der zweiten Reduktionsphase.

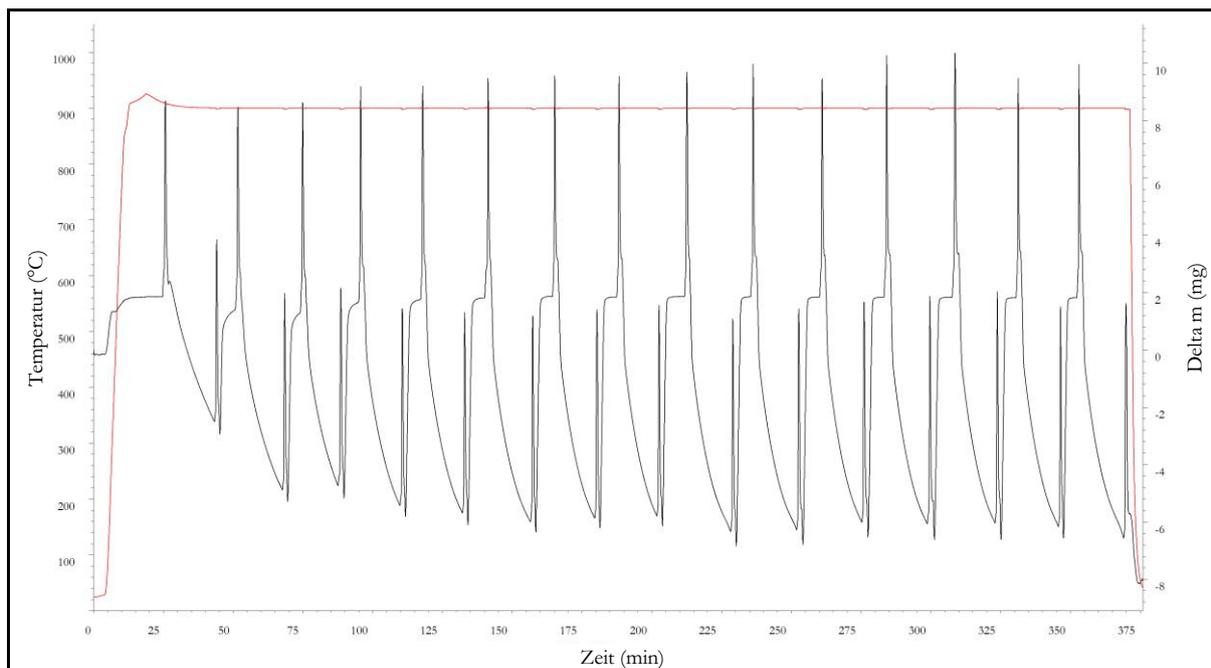


Abb. 8-5 Thermogramm von Hämatiterz, Baffinland (SGA) (Probe Nr. 6) nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen. Die gemessene Temperatur-Verlaufskurve der TGA ist in rot aufgetragen. Für die Masseveränderung (schwarze Kurve) gilt die Skala rechts, an der Delta m in mg abgelesen werden kann.

Die XRD zeigte bei der aufbereiteten Rohprobe von Hämatiterz, Baffinland (SGA) einen Mineralbestand von 98 Gew.-% Hämatit und 2 Gew.-% Quarz (s. Tab. 6-7). Der vorliegende Hämatit kann bei den gegebenen Versuchsbedingungen theoretisch zu elementarem Eisen reduziert werden. Dies ergibt rechnerisch Masseanteile der enthaltenen Elemente von 68,54 Gew.-% Fe, 0,93 Gew.-% Si und 30,52 Gew.-% O₂. Unter der Prämisse, dass Quarz weiterhin vorliegt, ergibt sich ein Gehalt von 68,54 Gew.-% Fe und 2 Gew.-% SiO₂ und damit ein Gesamtgehalt von 70,54 Gew.-% an nicht weiter reduzierbaren Komponenten. Folglich beträgt der maximal mögliche Masseverlust -29,46 Gew.-% (O₂), bzw. für eine vollständige Oxidation bei Vorliegen elementaren Eisens von 68,54 Gew.-% zu Hämatit eine Massezunahme von 29,46 Gew.-% O₂.

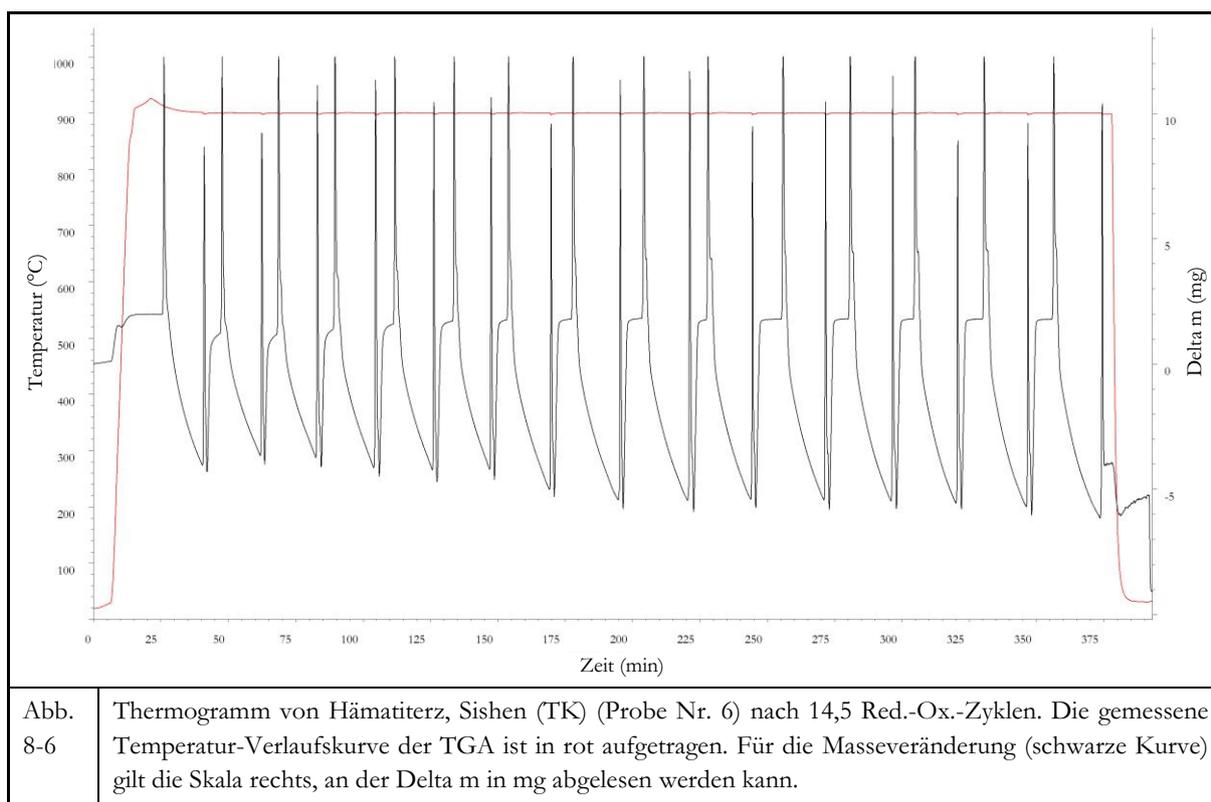
Bei diesem Material wird der errechnete maximal mögliche Masseverlust von -29,46 Gew.-% nicht erreicht. Probe Nr. 6 zeigt bei der 14. Oxidation eine Massezunahme von 8,46 % bzw. 0,00847 g (Δm_{57}) innerhalb von 5 Minuten und bei der darauffolgenden 15. Reduktion einen erneuten Masseverlust von -8,69 % bzw. -0,00870 g (Δm_{59}) innerhalb von 15 Minuten. Diese Werte deuten nicht

darauf hin, dass nach der Reduktion Eisen in elementarer Form vorliegt, da der Abstand zu den errechneten 29,46 Gew.-% O₂ zu groß ist, der aufgenommen werden könnte, läge alles enthaltene Eisen elementar vor. Eine Verlängerung der Reduktionsdauer könnte hingegen zu einer weitergehenden Reduktion des Sauerstoffträgers zu elementarem Eisen führen, wie bei Probe Nr. 3 zu beobachten, bei welcher die Masseveränderung nach einer Reduktionsdauer von 25 Minuten bei -0,00687 g ($\Delta m_6 + \Delta m_7$) (Einwaage: 0,05034 g) und damit -13,7 Gew.-% erreicht, was auf einen sehr vergleichsweise höheren Gehalt an elementarem Eisen hindeutet. Mögliche Reaktionen von Kohlenstoff aus dem Brenngas mit dem reduzierten Sauerstoffträger oder dem enthaltenen Quarz sind bei diesen Überlegungen nicht eingerechnet.

Hämatiterz, Sishen (TK)

Hämatiterz, Sishen (TK) wurde in der TGA mit 0,0 (Probe Nr. 1), 0,5 (Probe Nr. 3), 1,0, (Probe Nr. 4), 5,0 (Probe Nr. 5) und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen (Probe Nr. 6) gefahren. Bei Probe Nr. 1 (Einwaage: 0,10034 g), schnellem Aufheizen und einer Haltezeit von 47 Minuten, bei der sich ein kleiner Masseverlust von -0,00012 g (Δm_3) einstellt, ist ein Gesamtmasseverlust von -0,49 % zu beobachten. 0,5 Red.-Ox.-Zyklen (Probe Nr. 3) (Einwaage: 0,05032 g) zeigen in einer ersten Reduktionsphase Masseverluste von -0,00511 g in 25 Minuten unter reduzierender Atmosphäre (Δm_5) und in einer zweiten -0,00475 g in 28 Minuten (Δm_6). Die Gewichtskurve bei der Reduktion von Probe Nr. 4 (Einwaage: 0,05032 g) ist mit dem vorgenannten Versuch vergleichbar. Die sich anschließende Reduktion verläuft zweiphasig. Insgesamt tritt ein Gesamtmasseverlust von -1,19 % auf. Bei Probe Nr. 5 (Einwaage: 0,10084 g) ist kein Gesamtmasseverlust nach 5 Red.-Ox.-Zyklen zu beobachten. Für die Red.-Ox.-Dauern wurden die Standardwerte verwendet. Der Masseverlust bei der Reduktion liegt bei der ersten Reduktion bei -0,00750 g in 15 Minuten (Δm_3) und bei der fünften -0,00707 g in 14 Minuten (Δm_{19}). Bei der Untersuchung mit 14,5 Red.-Ox.-Zyklen (s. Abb. 8-6) (Einwaage: 0,10032 g) und etwas freierer Wahl der Red.- und Ox.-Zeiten zeigt sich bei der ersten Reduktion ein Masseverlust von -0,00635 g in 13 Minuten (Δm_5). Nach 15 Reduktionen liegt der Masseverlust bei -0,00826 g in 14 Minuten (Δm_{59}). Die Reaktivität nimmt somit leicht zu, die zweite Reduktionsphase mit einem starken Anstieg der Reaktivität war an keiner Stelle zu erkennen. Der Gesamtmasseverlust liegt bei -9,23 %. Ein Nachlassen der Reaktivität ist nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen demnach nicht zu beobachten, hingegen eine leichte Steigerung im Laufe des Versuchs.

Die bislang nicht besprochene Probe Nr. 2 (0,5 Red.-Ox.-Zyklen) ergänzt die Messungen um den Sonderfall, bei dem die Probe für ca. 40 Minuten reduziert wird, ohne dass sich eine Massezunahme einstellte.



Die XRD zeigte bei der aufbereiteten Rohprobe von Hämatiterz, Sishen (TK) einen Mineralbestand von 97 Gew.-% Hämatit und 3 Gew.-% Quarz (s. Tab. 6-7). Der vorliegende Hämatit kann bei den gegebenen Versuchsbedingungen theoretisch zu elementarem Eisen reduziert werden, wohingegen Quarz erhalten bleibt. Dies ergibt rechnerisch Masseanteile der enthaltenen Elemente von 67,84 Gew.-% Fe, 30,75 Gew.-% O₂ und 1,40 Gew.-% Si. Unter der Prämisse, dass Quarz weiterhin vorliegt, ergibt sich ein Gehalt von 67,84 Gew.-% Fe und 3 Gew.-% SiO₂ und damit ein Gesamtgehalt von 70,84 Gew.-% an nicht weiter reduzierbaren Komponenten. Folglich beträgt der maximal mögliche Masseverlust -29,16 Gew.-% (O₂), bzw. für eine vollständige Oxidation bei Vorliegen elementaren Eisens von 67,84 Gew.-% zu Hämatit eine Massezunahme von 29,16 Gew.-% O₂.

Bei diesem Material wird der errechnete maximal mögliche Masseverlust von -29,16 Gew.-% nicht erreicht. Probe Nr. 6 zeigt bei der 14. Oxidation eine Massezunahme von 7,82 % bzw. 0,00784 g (Δm_{57}) innerhalb von 7 Minuten und bei der darauffolgenden 15. Reduktion einen erneuten Masseverlust von -8,23 % bzw. -0,00826 g (Δm_{59}) innerhalb von 14 Minuten. Diese Werte deuten nicht darauf hin, dass nach der Reduktion Eisen in elementarer Form vorliegt, da der Abstand zu den errechneten 29,16 Gew.-% O₂ zu groß ist, der von elementarem Eisen aufgenommen werden könnte. Probe Nr. 3 belegt, dass eine deutliche Verlängerung der Reduktionsdauer hingegen zu einer weiteren Reduktion des Sauerstoffträgers hin zu elementarem Eisen führen könnte, so liegt

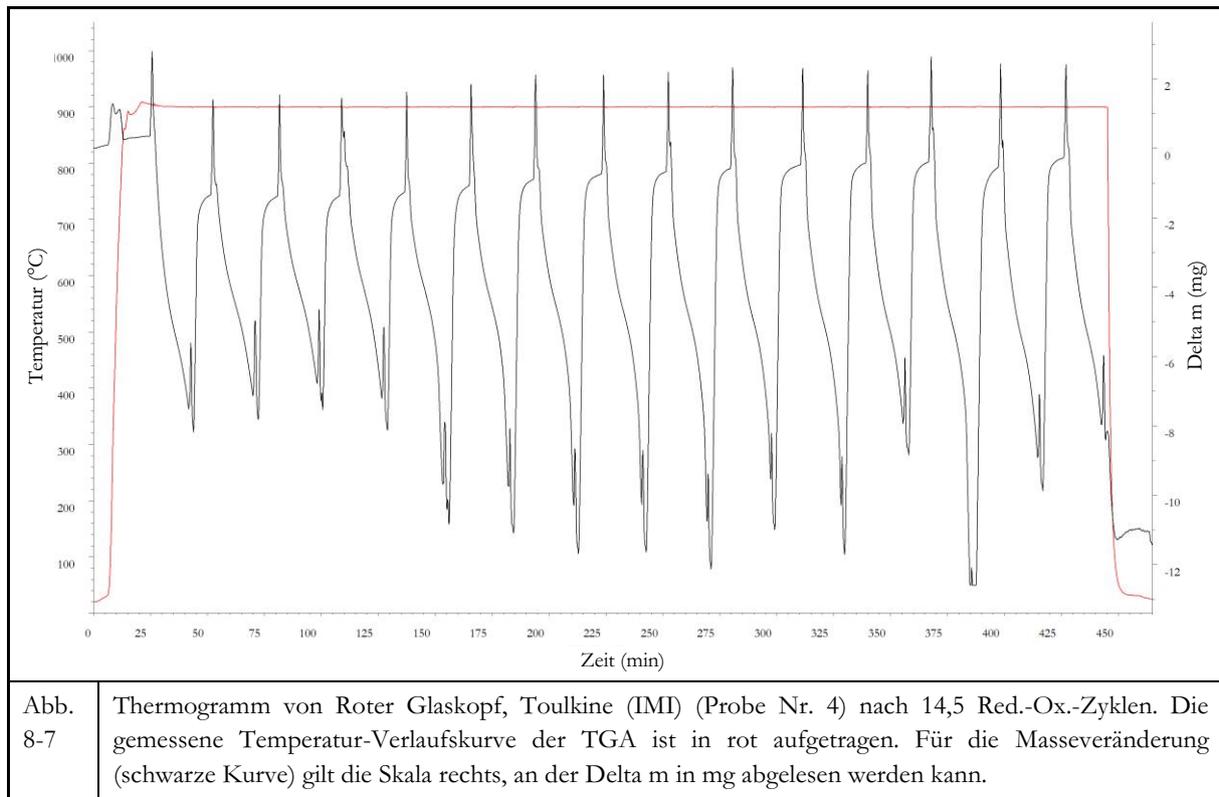
der Masseverlust nach einer Reduktionsdauer von 53 Minuten bei $-0,00986 \text{ g}$ ($\Delta m_5 + \Delta m_6$) (Einwaage: $0,05029 \text{ g}$) und damit $-19,6 \text{ Gew.-%}$. Mögliche Reaktionen von Kohlenstoff aus dem Brenngas mit dem reduzierten Sauerstoffträger oder dem enthaltenen Quarz sind bei diesen Überlegungen nicht eingerechnet.

Roter Glaskopf, Toulkine (IMI)

Die Probe Roter Glaskopf, Toulkine (IMI) wurde mit $0,5$ (Probe Nr. 1), $1,0$ (Probe Nr. 2), $5,0$ (Probe Nr. 3) und $14,5$ Red.-Ox.-Zyklen (Probe Nr. 4) untersucht. Während der Haltephase von 8 Minuten bei Probe Nr. 1 (Einwaage: $0,05045 \text{ g}$) verändert sich das Probengewicht nicht. Bei der Reduktion sinkt das Probengewicht in einem ersten Schritt (Δm_8) um $-0,00505 \text{ g}$ in 14 Minuten, in einem zweiten (Δm_9) um weitere $0,00335 \text{ g}$ in 5 Minuten, um nach einem weiteren leichten Masseverlust von $0,00010 \text{ g}$ nach weiteren 2 Minuten (Δm_{10}) ganz zum Stillstand zu kommen. Der Gesamtmasseverlust liegt bei $-20,4 \text{ %}$. Nach einem Red.-Ox.-Zyklus (Probe Nr. 2) wurde in einer zweiphasig ablaufenden Reduktion der Messbereich nach einer Reduktionsdauer von 14 Minuten verlassen. Die sich anschließende Oxidation lief ebenso zweiphasig ab. Die Gesamtmasseveränderung liegt bei $-4,13 \text{ %}$. Der Versuch mit der Probe Nr. 3 (Einwaage: $0,10042 \text{ g}$) wurde mit den Standardwerten durchgeführt. Die erste Reduktion liefert einen Masseverlust von $-0,00765 \text{ g}$ in 16 Minuten (Δm_3), die fünfte $-0,00535 \text{ g}$ in 15 Minuten (Δm_{19}) mit einem Gesamtmasseverlust von $-3,49 \text{ %}$, der nahe dem von Probe Nr. 2 angesiedelt ist. Auch die Untersuchung mit $14,5$ Red.-Ox.-Zyklen (Probe Nr. 4, s. Abb. 8-7, Einwaage: $0,10028 \text{ g}$) wurde mit den Richtwerten für die Reduktion von 15 Minuten und 10 Minuten für die Oxidation durchgeführt. Mit der fünften Reduktion, bei der die zweite Phase der Reduktion erreicht und einige Zeit aufrechterhalten wurde, fiel das Probengewicht stark binnen kurzer Zeit. Während eines Reduktionsvorgangs wurde der Messbereich verlassen, was einem Masseverlust von ca. $-0,012 \text{ g}$ entspricht. Es zeigt sich, dass nach dem Erreichen des Punkts, an dem die zweite Reduktionsphase beginnt, die Reaktivität der Probe rapide zunimmt. So kann eine um eine Minute verlängerte Reduktion mehrere mg an Masseverlust bedeuten. Ein Nachlassen der Reaktivität ist nach $14,5$ Red.-Ox.-Zyklen also nicht zu beobachten.

XRD zeigte bei der aufbereiteten Rohprobe von Roter Glaskopf, Toulkine (IMI) einen Mineralbestand von 83 Gew.-% Hämatit, 10 Gew.-% Calcit, 5 Gew.-% Quarz und 2 Gew.-% Dolomit (s. s. Tab. 6-7). Der vorliegende Hämatit kann bei den gegebenen Versuchsbedingungen theoretisch zu elementarem Eisen reduziert werden. Calcit zerfällt zu CaO und CO_2 . Dolomit zerfällt über das Zwischenstadium $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 = \text{MgO} + \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2$ zu $\text{MgO} + \text{CaO} + 2 \text{ CO}_2$ (vgl. Hedvall 1953). Dies ergibt rechnerisch Masseanteile der enthaltenen Elemente von $58,05 \text{ Gew.-%}$ Fe, $33,45 \text{ Gew.-%}$ O₂, $4,44 \text{ Gew.-%}$ Ca, $2,34 \text{ Gew.-%}$ Si, $1,46 \text{ Gew.-%}$ C und $0,26 \text{ Gew.-%}$ Mg. Unter der

Prämisse, dass Quarz weiterhin vorliegt, Calcium und Magnesium als Oxide (CaO und MgO) im System verbleiben und Kohlenstoff als CO₂, mit dem Abgasstrom aus dem System entfernt wird, ergibt sich ein Gehalt von 58,05 Gew.-% Fe, 5,00 Gew.-% SiO₂, 6,21 Gew.-% CaO, 0,44 Gew.-% MgO und damit ein Gesamtgehalt von 69,70 Gew.-% an nicht weiter reduzierbaren Komponenten. Folglich beträgt der maximal mögliche Masseverlust -30,30 Gew.-%. Dieser setzt sich aus den folgenden Werten zusammen: -24,95 Gew.-% O₂ und -5,35 Gew.-% CO₂. Für eine vollständige Oxidation bei Vorliegen elementaren Eisens von 58,05 Gew.-% zu Hämatit beträgt die Massezunahme 24,95 Gew.-% O₂.



Bei diesem Material wird der errechnete maximal mögliche Masseverlust von -30,30 Gew.-% nicht erreicht. Probe Nr. 4 zeigt bei der 14. Oxidation eine Massezunahme von 9,57 % bzw. 0,00960 g (Δm_{57}) innerhalb von 10 Minuten und bei der darauffolgenden 15. Reduktion einen erneuten Masseverlust von -8,00 % bzw. -0,00800 g (Δm_{59}) innerhalb von 14 Minuten. Diese Werte deuten darauf hin, dass nach der Reduktion zwar Eisen in elementarer Form vorliegt, aber keine vollständige Umwandlung stattgefunden hat, zumal der Abstand zu den errechneten 24,95 Gew.-% O₂ zu groß ist, der aufgenommen werden könnte, läge alles enthaltene Eisen elementar vor. Eine Verlängerung der Reduktionsdauer könnte hingegen zu einer vollständigen Reduktion des Sauerstoffträgers zu elementarem Eisen führen, wie bei Probe Nr. 1 zu beobachten. Der Masseverlust liegt nach einer Reduktionsdauer von 21 Minuten bereits bei -0,0085 g ($\Delta m_8 + \Delta m_9 + \Delta m_{10}$) (Einwaage: 0,05045 g) und damit -16,8 Gew.-%, was eine weitere Annäherung an den errechneten Wert von 24,95

Gew.-% darstellt. Mögliche Reaktionen von Kohlenstoff aus dem Brenngas mit dem reduzierten Sauerstoffträger oder dem enthaltenen Quarz sind bei diesen Überlegungen nicht eingerechnet.

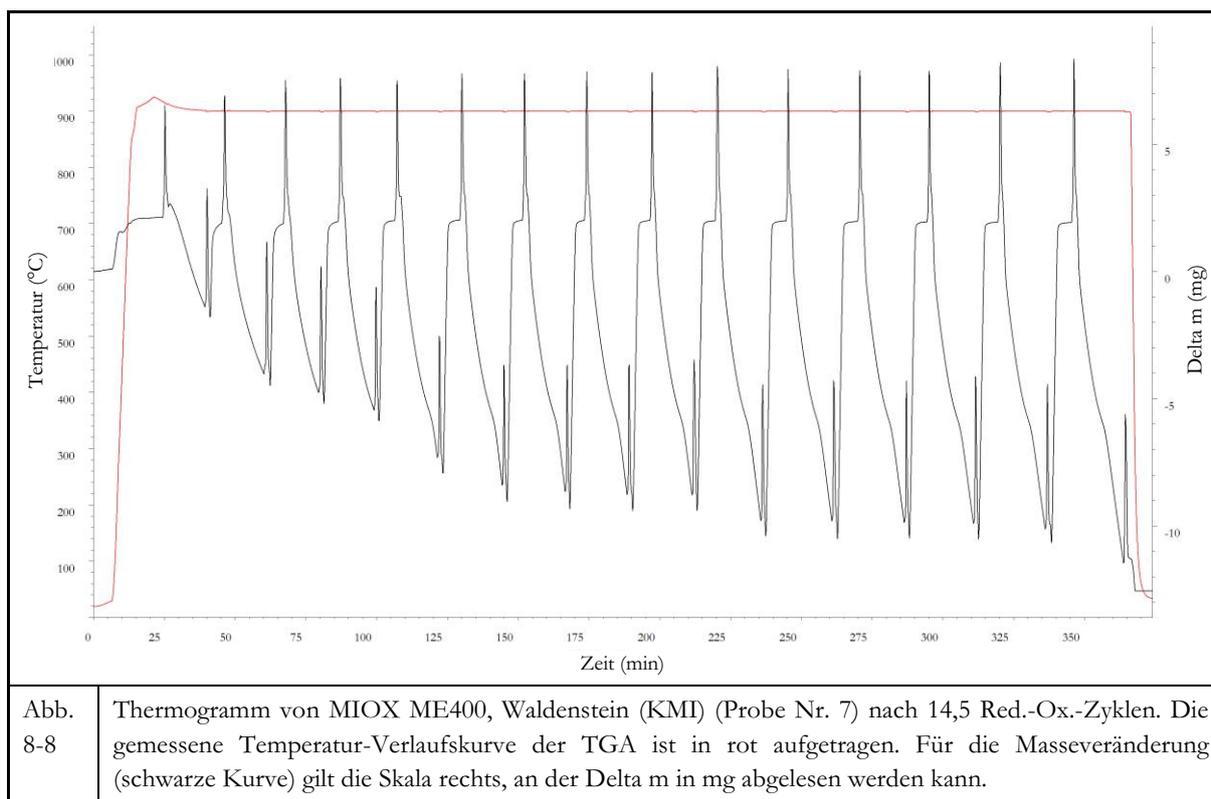
MIOX ME400, Waldenstein (KMI)

MIOX ME400, Waldenstein (KMI) wurde mit 0,0 (Probe Nr. 1), 0,5 (Probe Nr. 3), 1,0 (Probe Nr. 5), 5,0 (Probe Nr. 6) und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen (Probe Nr. 7) gefahren. Das schnelle Aufheizen mit einer lang gewählten Haltezeit von 43 Minuten bei 900 °C liefert eine Gesamtmasseänderung von -0,80 % bei Probe Nr. 1, was sich mit dem Wert der Vorstudie (-1,00 %) weitestgehend deckt. Auch bei Probe Nr. 3 ist die Reduktionszeit mit 26 Minuten relativ lang. Es zeigt sich eine zwei-phasige Masseveränderung, mit einer Umkehrung der Masseveränderung ins Positive. Der Gesamtmasseverlust liegt bei -21,5 %. Die Gewichtskurve zeigt eine hohe Übereinstimmung mit der Probe Hämatiterz, Baffinland (SGA). Nach einem Red.-Ox.-Zyklus (Probe Nr. 5) (Einwaage: 0,10072 g) und Standardwerten wird die zweite Reduktionsphase nicht erreicht, so dass Δm_5 einen vergleichsweise geringen Wert von -0,00590 g erreicht. Die Gesamtmasseänderung liegt bei -0,70 %. Die Messung mit 5,0 Red.-Ox.-Zyklen (Probe Nr. 6) (Einwaage: 0,10123 g) zeigt einen Anstieg der Reaktivität, da die erste Reduktion einen Masseverlust von -0,00535 g in 11 Minuten (Δm_3) und die fünfte -0,00790 g in 10 Minuten (Δm_{10}) bewirkt. Der Gesamtmasseverlust liegt bei -0,71 %. Probe Nr. 7 (14,5 Red.-Ox.-Zyklen) (s. Abb. 8-8) (Einwaage: 0,10017 g), ebenso mit Standardwerten gemessen, zeigt ab der 5. Reduktion ein Erreichen der zweiten Reduktionsphase und starke Masseverluste. Dies setzt sich bis zur 15. Reduktion fort, wobei die Werte ab der 6. Reduktion relativ konstant bleiben. Bei der ersten Reduktion liegt der Masseverlust bei -0,00401 g in 12 Minuten, bei der 15. bei -0,01350 g in 16 Minuten. Ein Nachlassen der Reaktivität ist nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen also nicht zu beobachten, sondern eine Steigerung. Der Gesamtmasseverlust liegt über -12,5 %. Die anfangs festgestellte Ähnlichkeit mit Hämatiterz, Baffinland (SGA) bestätigte sich mit den weiteren Messungen.

Die bislang nicht besprochenen Proben Nr. 2 und 4 (0,5 Red.-Ox.-Zyklen) sind Sonderfälle, bei denen die Probe, über die Standarddauern hinaus, für ca. 26 Minuten bzw. 23 Minuten reduziert wurde, bis sich eine erneute Massezunahme einstellte. Der Masseverlust verlief dabei in zwei Phasen.

Die XRD zeigte bei der aufbereiteten Rohprobe von MIOX ME400, Waldenstein (KMI) einen Mineralbestand von 96 Gew.-% Hämatit, 2 Gew.-% Quarz und 2 Gew.-% Calcit (s. s. Tab. 6-7). Der vorliegende Hämatit kann bei den gegebenen Versuchsbedingungen theoretisch zu elementarem Eisen reduziert werden. Calcit zerfällt zu CaO und CO₂. Dies ergibt rechnerisch Masseanteile der enthaltenen Elemente von 67,15 Gew.-% Fe, 30,88 Gew.-% O₂, 0,94 Gew.-% Si, 0,24 Gew.-%

% Ca und 0,24 Gew.-% C. Unter der Prämisse, dass Quarz weiterhin vorliegt, Calcium als Oxid (CaO) im System verbleiben und Kohlenstoff als CO₂, mit dem Abgasstrom aus dem System entfernt wird, ergibt sich ein Gehalt von 67,15 Gew.-% Fe, 2,00 Gew.-% SiO₂ und 1,12 Gew.-% CaO und damit ein Gesamtgehalt von 70,27 Gew.-% an nicht weiter reduzierbaren Komponenten. Folglich beträgt der maximal mögliche Masseverlust -29,73 Gew.-%, welcher sich aus -28,85 Gew.-% O₂ und -0,88 Gew.-% CO₂ aufbaut. Für eine vollständige Oxidation bei Vorliegen elementaren Eisens von 67,15 Gew.-% zu Hämatit beträgt die Massezunahme 28,85 Gew.-% O₂.



Bei diesem Material wird der errechnete maximal mögliche Masseverlust von -29,73 Gew.-% nicht erreicht. Probe Nr. 7 zeigt bei der 14. Oxidation eine Massezunahme von 12,7 % bzw. 0,01267 g (Δm_{57}) innerhalb von 7 Minuten und bei der darauffolgenden 15. Reduktion einen erneuten Masseverlust von -13,5 % bzw. -0,01350 g (Δm_{59}) innerhalb von 16 Minuten. Diese Werte deuten darauf hin, dass nach der Reduktion zwar Eisen in elementarer Form vorliegt, aber keine vollständige Umwandlung stattgefunden hat, zumal der Abstand zu den errechneten 28,55 Gew.-% O₂ zu groß ist, der aufgenommen werden könnte, läge alles enthaltene Eisen elementar vor. Eine Verlängerung der Reduktionsdauer könnte hingegen zu einer vollständigen Reduktion des Sauerstoffträgers zu elementarem Eisen führen, wie bei Probe Nr. 3 zu beobachten, bei welcher der Gesamtmasseverlust -21,5 % erreicht, was auf einen sehr hohen Gehalt an elementarem Eisen hindeutet. Nach einer Reduktionsdauer von 26 Minuten liegt der Masseverlust bei einer Einwaage von 0,05015 g bei -0,00990 g ($\Delta m_5 + \Delta m_6$) und mit -19,7 Gew.-% relativ nahe an dem errechneten Maximalwert von

-28,55 Gew.-%. Mögliche Reaktionen von Kohlenstoff aus dem Brenngas mit dem reduzierten Sauerstoffträger oder dem enthaltenen Quarz sind bei diesen Überlegungen nicht eingerechnet.

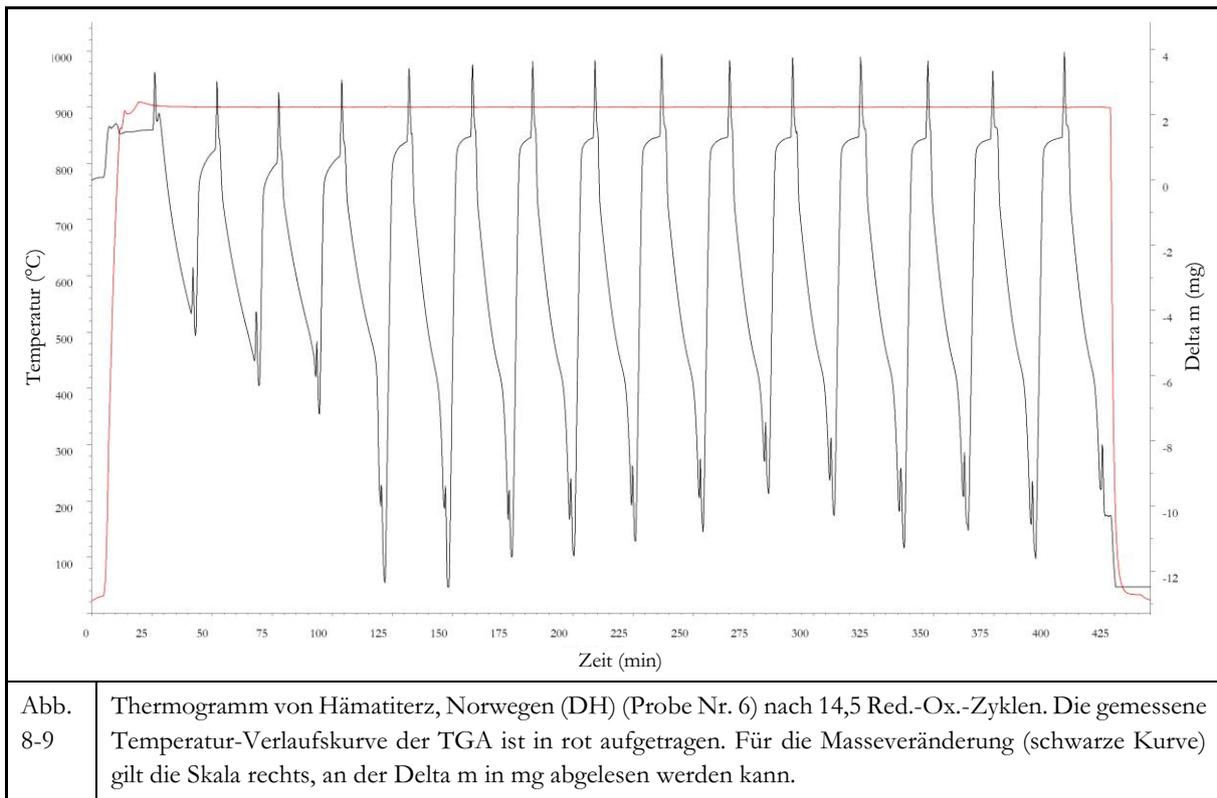
Hämatiterz, Norwegen (DH)

Die Probe Hämatiterz, Norwegen (DH) wurde in 0,0 (Probe Nr. 1), 0,5 (Probe Nr. 2), 1,0 (Probe Nr. 4), 5,0 (Probe Nr. 5) und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen (Probe Nr. 6) untersucht. Probe Nr. 1 zeigt beim schnellem Aufheizen und einer Haltezeit von 50 Minuten eine relativ geringe Masseveränderung von 0,00011 g (Δm_5). Die Gesamtmasseänderung liegt bei -0,69 %. Die Gesamtmasseänderung bei Probe Nr. 2 beträgt -18,0 %. Die Reduktion verläuft zweiphasig: -0,00348 g in den ersten 19 Minuten (Δm_7) und weitere -0,00445 g in den folgenden 2 Minuten (Δm_8) bei einer Einwaage von 0,05041 g, bevor die Masse wieder zunimmt. Ähnliches ist bei einem Red.-Ox.-Zyklus (Einwaage: 0,10034 g) zu beobachten. In einer ersten Reduktionsphase sinkt die Masse innerhalb von 8 Minuten um -0,00785 g (Δm_8) und in einer zweiten um weitere -0,00465 g in 14 Minuten (Δm_9) bei einer Einwaage von 0,10034 g. Die Gesamtmasseänderung liegt mit -0,90 % auf dem Niveau von Probe Nr. 1. Bei 5,0 Red.-Ox.-Zyklen (Einwaage: 0,10062 g) zeigte sich ein deutlicher Anstieg der Reaktivität mit der 3. Reduktion, bei welcher die zweite Reduktionsphase erreicht wurde und die Masse in kurzer Zeit stark abnahm. Bei der ersten Reduktion lag der Masseverlust bei -0,00615 g in 9 Minuten (Δm_3), bei der fünften bei -0,01180 g in 13 Minuten (Δm_{19}). Der Gesamtmasseverlust liegt bei -1,04 %. Die Betrachtung von Probe Nr. 6 (s. Abb. 8-9) (Einwaage: 0,10030 g) mit 14,5 Red.-Ox.-Zyklen belegt, dass die Reaktivität nach dem Eintritt in die zweite Reduktionsphase deutlich ansteigt. Dies geschieht erstmals in der dritten und ab der vierten Reduktion deutlich stärker, bei der nach 15 Minuten bereits der Messbereich verlassen wurde. Bei der ersten Reduktion liegt der Masseverlust bei -0,00612 g bei der 15. bei -0,01110 g nach jeweils 13 Minuten. Der Gesamtmasseverlust liegt über -12,5 %. Ein Nachlassen der Reaktivität ist nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen auch bei dieser Probe nicht zu beobachten, sondern eine Steigerung. Die Messungen mit den Proben Nr. 5 und 6 wurden mit Standardwerten durchgeführt.

Die bislang nicht behandelte Probe Nr. 3 (1,0 Red.-Ox.-Zyklen) beschreibt einen Sonderfall, bei dem die Probe, über die Standardzeiten hinaus, für ca. 21 Minuten reduziert wurde, bis sich eine erneute Massezunahme einstellte.

Die XRD zeigte bei der aufbereiteten Rohprobe von Hämatiterz, Norwegen (DH) einen Mineralbestand von 81 Gew.-% Hämatit, 7 Gew.-% Magnetit, 6 Gew.-% Quarz und 6 Gew.-% Biotit (s. s. Tab. 6-7). Der vorliegende Hämatit und auch der Magnetit können bei den gegebenen Versuchsbedingungen theoretisch zu elementarem Eisen reduziert werden. Biotit entwässert. Dies ergibt rechnerisch Masseanteile der enthaltenen Elemente von 61,72 Gew.-% Fe, 32,24 Gew.-% O₂, 4,02

Gew.-% Si, 1,05 Gew.-% Mg, 0,56 Gew.-% K, 0,39 Gew.-% Al und 0,03 Gew.-% H₂. Unter der Prämisse, dass Quarz weiterhin vorliegt und das H₂ des Biotits als H₂O mit dem Abgasstrom aus dem System entfernt wird, ergibt sich ein Gehalt von 61,72 Gew.-% Fe, 6 Gew.-% SiO₂ und 5,74 Gew.-% entwässerter Biotit und somit ein Gesamtgehalt von 73,46 Gew.-% an nicht weiter reduzierbaren Komponenten. -26,28 Gew.-% O₂ und -0,2 Gew.-% H₂O ergeben addiert den maximal möglichen Masseverlust von -26,54 Gew.-%. Für eine vollständige Oxidation bei Vorliegen elementaren Eisens von 61,72 Gew.-% zu Hämatit beträgt die Massezunahme 26,52 Gew.-% O₂.



Bei diesem Material wird der errechnete maximal mögliche Masseverlust von -26,54 Gew.-% nicht erreicht. Probe Nr. 6 zeigt bei der 14. Oxidation eine Massezunahme von 12,9 % bzw. 0,01295 g (Δm_{57}) innerhalb von 11 Minuten und bei der darauffolgenden 15. Reduktion einen erneuten Masseverlust von -11,1 % bzw. -0,01110 g (Δm_{59}) innerhalb von 13 Minuten. Diese Werte deuten darauf hin, dass nach der Reduktion zwar Eisen in elementarer Form vorliegt, aber keine vollständige Umwandlung stattgefunden hat. Nachdem die Reaktivität mit der vierten Reduktion zunimmt, könnte zusätzlich zur steigenden Zahl von Red.-Ox.-Zyklen eine Verlängerung der Reduktionsdauer, wie bspw. bei Probe Nr. 3, zu einer vollständigen Reduktion des Sauerstoffträgers zu elementarem Eisen führen. Hier liegt der Masseverlust nach einer Reduktionsdauer von 21 Minuten bei -0,01318 g ($\Delta m_5 + \Delta m_6$) (Einwaage: 0,10040 g) und damit -13,1 Gew.-%. Mögliche Reaktionen von Kohlenstoff aus dem Brenngas mit dem reduzierten Sauerstoffträger oder dem enthaltenen Quarz sind bei diesen Überlegungen nicht eingerechnet.

Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA)

Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA) wurde mit 0,5 (Probe Nr. 1), 1,0 (Probe Nr. 2), 5,0 (Probe Nr. 3) und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen (Probe Nr. 4) gefahren. Probe Nr. 1 mit einer Einwaage von 0,05081 g zeigt bei einer Gewichtszunahme von 0,00013 g während der Haltephase (Δm_5) bei einer mit 40 Minuten relativ lange gewählten Reduktionsdauer einen Masseverlust von -0,00525 g, welcher in drei Reduktionsphasen (Δm_7 , Δm_8 und Δm_9) abläuft und in einen erneuten Gewichtsanstieg mündet (Δm_{10}). Der Gesamtmasseverlust liegt bei -10,4 %. Die Masseverlaufskurve bei einem Red.-Ox.-Zyklus (Einwaage: 0,10074 g) entspricht der bei der vorhergehenden Messung beobachteten; die Reaktionszeit ist hingegen mit 19 Minuten kürzer, der Masseverlust (Δm_7 , Δm_8 und Δm_9) bei -0,00867 g. Bei der Oxidation wird der Wert wie bei der vorangegangenen Oxidation erreicht. Die Gesamtmasseänderung liegt bei 0,26 %. Bei Probe Nr. 3 (Einwaage: 0,10005 g) lässt sich bei 5 Red.-Ox.-Zyklen mit Standardwerten eine deutliche Zunahme der Reaktivität ausgehend von einem Masseverlust von -0,00310 g in 11 Minuten (Δm_3) bei der ersten bis zur fünften Reduktion mit -0,01050 g in 15 Minuten (Δm_{19}) ausmachen. Die Gesamtmasseänderung ist positiv und liegt bei 1,2 %. Auch bei Probe Nr. 4 (s. Abb. 8-10) (Einwaage: 0,10062 g) wurden Standardwerte verwendet. Die Verstärkung der Reaktivität, wie sie in der vorhergehenden Messung gezeigt werden konnte, lässt sich auch hier nachvollziehen, so nimmt diese von -0,00435 g in 17 Minuten (Δm_{19}) in der ersten Reduktion, mit starker Steigerung ab der dritten, bis zur 15. mit über -0,01243 g in 14 Minuten (Δm_{59}) deutlich zu.

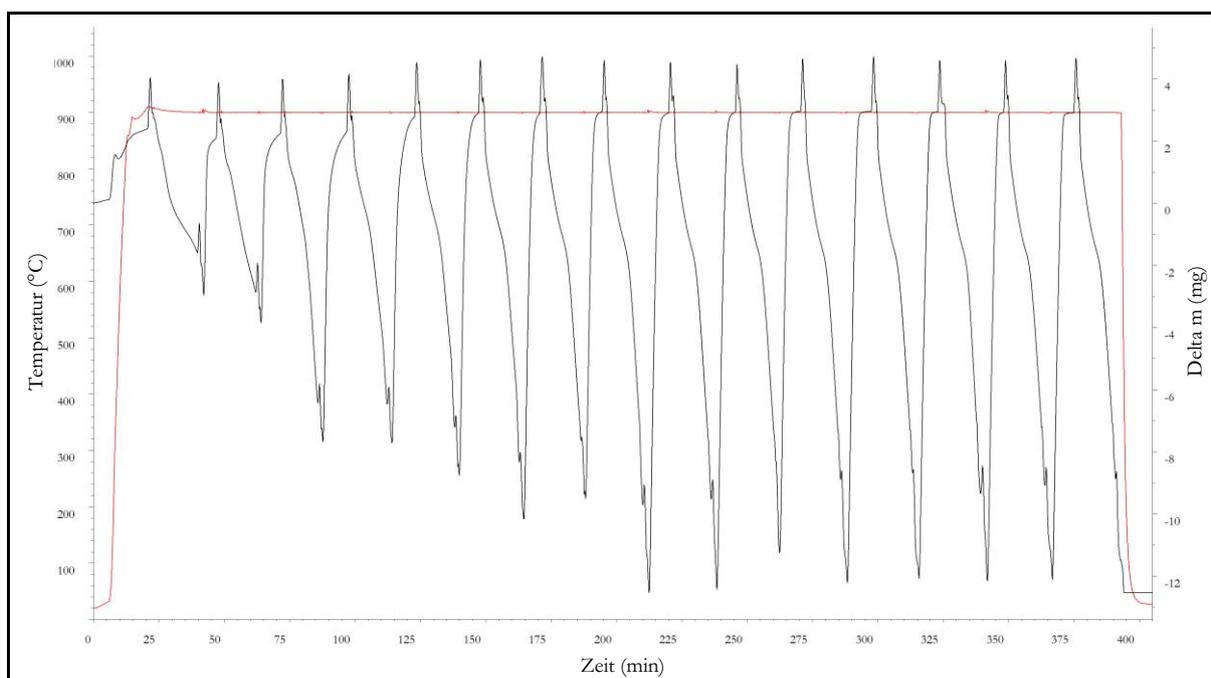


Abb. 8-10 Thermogramm von Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA) (Probe Nr. 4) nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen. Die gemessene Temperatur-Verlaufskurve der TGA ist in rot aufgetragen. Für die Masseveränderung (schwarze Kurve) gilt die Skala rechts, an der Delta m in mg abgelesen werden kann.

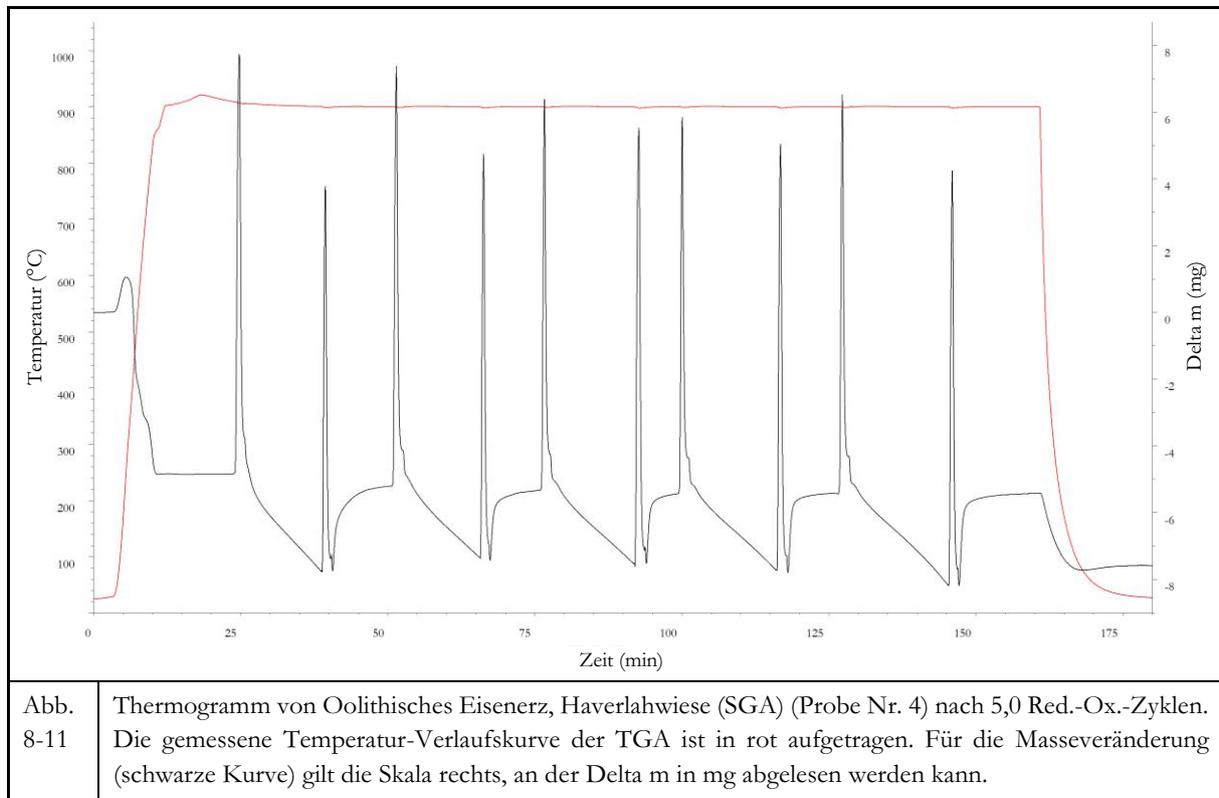
Die XRD zeigte bei der aufbereiteten Rohprobe von Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA) einen Mineralbestand von 43 Gew.-% Quarz, 38 Gew.-% Magnetit, 19 Gew.-% Hämatit (s. Tab. 6-8). Der vorliegende Magnetit, wie auch der Hämatit, können bei den gegebenen Versuchsbedingungen theoretisch zu elementarem Eisen reduziert werden. Dies ergibt rechnerisch Masseanteile der enthaltenen Elemente von 40,78 Gew.-% Fe, 39,12 Gew.-% O₂ und 20,10 Gew.-% Si. Unter der Prämisse, dass Quarz weiterhin vorliegt, ergibt sich ein Gehalt von 43 Gew.-% SiO₂ und 40,78 Gew.-% Fe und somit ein Gesamtgehalt von 83,78 Gew.-% an nicht weiter reduzierbaren Komponenten. Folglich beträgt der maximal mögliche Masseverlust -16,22 Gew.-% (O₂), bzw. für eine vollständige Oxidation bei Vorliegen elementaren Eisens von 40,78 Gew.-% zu Hämatit eine Massezunahme von 17,53 Gew.-% O₂.

Bei diesem Material wird der errechnete maximal mögliche Masseverlust von -16,22 Gew.-% nicht überschritten. So zeigt Probe Nr. 4 bei der 14. Oxidation eine Massezunahme von 15,0 % bzw. 0,01505 g (Δm_{57}) innerhalb von 8 Minuten und bei der darauffolgenden 15. Reduktion einen erneuten Masseverlust von -12,4 % bzw. -0,01243 g (Δm_{59}) innerhalb von 14 Minuten. Diese Werte deuten darauf hin, dass nach der Reduktion Eisen in elementarer Form vorliegt und bei der folgenden Oxidation dieses Eisen wieder zu Hämatit oxidiert wird. Der Wert von 17,53 Gew.-% O₂, der für die vollständige Oxidation des enthaltenen Eisens errechnet wurde, wurde ebenfalls nicht überschritten. Mögliche Reaktionen von Kohlenstoff aus dem Brenngas mit dem reduzierten Sauerstoffträger oder dem enthaltenen Quarz sind bei diesen Überlegungen nicht eingerechnet.

Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA)

Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA) wurde mit 0,0 (Probe Nr. 1), 0,5 (Probe Nr. 3) und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen (Probe Nr. 4) gefahren. Probe Nr. 1 (Einwaage: 0,10113 g) zeigt bereits beim Aufheizen den von der Vorstudie bekannten starken Masseverlust mit analogem Verlauf in drei Phasen (Δm_3 , Δm_4 , Δm_5), die sich bis zum Erreichen von 900 °C auf -0,01213 g aufsummieren. Während der 23-minütigen Haltezeit verliert die Probe weitere -0,00019 g an Masse (Δm_7). Der Gesamtmasseverlust liegt bei -13,8 %. Probe Nr. 3 wird bei einer Einwaage von 0,05091 g beim Aufheizen um -0,00505 g leichter und hält dieses Gewicht bis zur Reduktion (Δm_6), bei welcher das Gewicht im Laufe von 15 Minuten um weitere -0,00350 g abnimmt (Δm_8). Mit -21,6 % liegt der Gesamtmasseverlust vergleichsweise hoch. Bei 5,0 Red.-Ox.-Zyklen (s. Abb. 8-11) (Einwaage: 0,05067 g) folgt dem starken anfänglichen Masseverlust ein weiterer von -0,00324 g in 15 Minuten (Δm_3). Dieser Wert schwankt in den folgenden Reduktionsvorgängen zwischen Werten von -0,0249 g in 13 Minuten (Δm_7) bis -0,00301 g in 16 Minuten (Δm_{16}). Eine Erhöhung der Reaktivität ist daher nicht festzustellen. Aus diesem Grunde wurde auf die Untersuchung mit 14,5 Red.-Ox-

Zyklen verzichtet. Mit der letzten Oxidation (Δm_{21}) erreicht die Masse wieder den Wert, der in der Haltephase vorlag. Der Gesamtmasseverlust liegt bei -14,9 %.



Die bislang nicht behandelte Probe Nr. 2 (0,0 Red.-Ox.-Zyklen) ergänzt die Messungen um eine zur Probe Nr. 3 analogen Aufzeichnung zur Kontrolle deren Validität.

Die XRD zeigte bei der aufbereiteten Rohprobe von Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA) einen Mineralbestand von 49 Gew.-% Goethit, 20 Gew.-% Quarz, 13 Gew.-% Calcit, 11 Gew.-% Siderit und 7 Gew.-% Chlorit (s. Tab. 6-8). Der vorliegende Goethit und Siderit kann bei den gegebenen Versuchsbedingungen theoretisch zu elementarem Eisen reduziert werden. Goethit und Chlorit geben dabei Wasser ab, Siderit zerfällt zu $Fe_{1-x}O$ und CO_2 und Calcit zu CaO und ebenso CO_2 . Dies ergibt rechnerisch Masseanteile der enthaltenen Elemente von 42,73 Gew.-% O_2 , 36,10 Gew.-% Fe, 10,77 Gew.-% Si, 5,21 Gew.-% Ca, 2,70 Gew.-% C, 1,84 Gew.-% Mg und 0,66 Gew.-% H_2 . Unter der Prämisse, dass Quarz weiterhin vorliegt, Calcium als Oxid (CaO) im System verbleibt und Kohlenstoff als CO_2 und H_2 als H_2O mit dem Abgasstrom aus dem System entfernt werden, ergibt sich ein Gehalt von 20 Gew.-% SiO_2 , 36,10 Gew.-% Fe, 7,28 Gew.-% CaO und 1,12 Gew.-% entwässertem Chlorit und damit ein Gesamtgehalt von 64,51 Gew.-% an nicht weiter reduzierbaren Komponenten. Folglich beträgt der maximal mögliche Masseverlust -35,49 Gew.-%

%, welcher sich aus -19,71 Gew.-% O₂, -5,88 Gew.-% H₂O und -9,89 Gew.-% CO₂ zusammensetzt. Für eine vollständige Oxidation bei Vorliegen elementaren Eisens von 36,10 Gew.-% zu Hämatit beträgt die Massezunahme 15,51 Gew.-% O₂.

Bei diesem Material wird der errechnete maximal mögliche Masseverlust von -35,49 Gew.-% nicht erreicht. So zeigen die Proben aber dennoch einen starken Gesamtmasseverlust von bspw. -21,6 % bei Probe Nr. 3 durch Aufheizen und anschließende 1. Reduktion. Die Werte deuten darauf hin, dass die erwarteten Reaktionen zumindest teilweise ablaufen. Probe Nr. 4 zeigt bei der 5. Reduktion einen Masseverlust von -5,94 % bzw. -0,00301 g (Δm_{19}) innerhalb von 16 Minuten und bei der anschließenden Oxidation eine Massezunahme von 5,45 % bzw. 0,00276 g (Δm_{21}) innerhalb von 13 Minuten. Auch diese Werte liegen unter dem theoretischen Wert von 9,41 Gew.-% für die Masseveränderung aufgrund einer Aufnahme bzw. Abgabe von O₂. Da keine Erhöhung der Reaktivität mit zunehmender Zyklenzahl erkennbar ist, scheint der errechnete Wert nicht erreicht werden zu können. Mögliche Reaktionen von Kohlenstoff aus dem Brenngas mit dem reduzierten Sauerstoffträger sind bei diesen Überlegungen nicht eingerechnet.

Ilmeniterz, Capel (IFK)

Ilmeniterz, Capel (IFK) wurde mit 0,0 (Probe Nr. 1), 0,5 (Probe Nr. 3), 1,0 (Probe Nr. 4), 5,0 (Proben Nr. 6 und 7) und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen (Probe Nr. 8) untersucht. Probe Nr. 1 (Einwaage: 0,10041 g) erfährt nach dem Aufheizen auf 900 °C über eine Haltezeit von 89 Minuten hinweg eine kontinuierliche Massezunahme um 0,00106 g (Δm_4). Die Masseveränderung insgesamt beträgt 0,56 %. Verglichen mit dem Ergebnis der Vorstudie (-0,08 %) tritt bei dieser ein stärkerer Masseverlust beim Aufheizen (-1,11 % bzw. -0,00111 g) auf. Probe Nr. 3 (Einwaage: 0,05034 g) zeigt eine Reduktion nach 10-minütiger Haltezeit, bei der die Probe in zwei Phasen einmal -0,00175 g in 15 Minuten (Δm_6) und nochmals -0,00133 g in weiteren 6 Minuten (Δm_7) verliert, bevor die Masse wieder leicht ansteigt (Δm_8). Probe Nr. 4 (Einwaage: 0,10078 g) erfährt eine insgesamt 48 Minuten dauernde Reduktion nach einer Haltezeit von 32 Minuten bei 900 °C. Nach zwei deutlich voneinander trennbaren Reduktionsphasen ist ein kontinuierlicher Anstieg der Masse um 0,01050 g zu erkennen (Δm_9), der nach 16 Minuten abgebrochen wird. Nach einem Wechsel von Methan zu Luft nimmt die Masse innerhalb von 7 Minuten um 0,00980 g ab (Δm_{11}), um wieder um 0,00750 g in 3 Minuten anzusteigen (Δm_{12}). Die Gesamtmasseänderung liegt bei 0,65 % und damit auf dem Niveau von Probe Nr. 1. Für die Probe Nr. 6 (Einwaage: 0,10125 g) wurden für Standardwerte gefahren, für 7 (Einwaage: 0,05056 g) variable Zeitdauern für Reduktion und Oxidation. Probe Nr. 6 zeigt beim zweiten Reduktionsvorgang eine zweiphasige Masseänderung: Bei Probe Nr. 7 tritt diese bereits in der ersten Phase ein. Die Haltezeit bei 900 °C war bei Probe Nr. 7 mit 65 Minuten

vergleichsweise lang, verglichen mit Probe Nr. 6 mit 26 Minuten. Die Reduktionszeiten lagen bei 16 Minuten (Probe Nr. 6) bzw. 23 Minuten (Probe Nr. 7), die Masseänderungen bei $-0,00262\text{ g}$ (Δm_3) bzw. $-0,00412\text{ g}$ (Δm_3). Ab der dritten Reduktion und zunehmenden Masseverlusten bei Probe Nr. 6, beginnt eine Annäherung der folgenden Messkurven mit Masseveränderungen zwischen $-0,00910\text{ g}/13\text{ Minuten}$ (Δm_{11}) bis $-0,00997\text{ g}/11\text{ Minuten}$ (Δm_{19}) und weiteren leichten Steigerungen der Reaktivität. Bei Probe Nr. 7 mit Reduktionszeiten von 6 bis 7 Minuten, beginnend mit der dritten Reduktion, zeigt sich die oben beschriebene Erhöhung der Reaktivität gleichermaßen (Δm_{11} , Δm_{15} , Δm_{19}). Die Gesamtmasseänderungen liegen bei $0,50\%$ bzw. $0,0\%$. Auch bei Probe Nr. 8 (s. Abb. 8-12) (Einwaage: $0,10023\text{ g}$) ist der zweiphasige Masseverlust zu beobachten, jedoch erst ab der dritten Reduktion. Für die Zeiten der Red.-Ox.-Zyklen wurden anfangs Standardwerte verwendet, bei den Oxidationen wurde die Oxidationsdauer ab dem Zeitpunkt verkürzt, ab dem sich keine signifikante Masseveränderung bei der jeweiligen Oxidation mehr abzeichnete. Ein Nachlassen der Reaktivität ist nicht erkennbar. Die Ergebnisse der vorigen Messungen werden bestätigt. Die Gesamtmasseänderung liegt bei $14,5\text{ Red.-Ox.-Zyklen}$ bei $-11,3\%$.

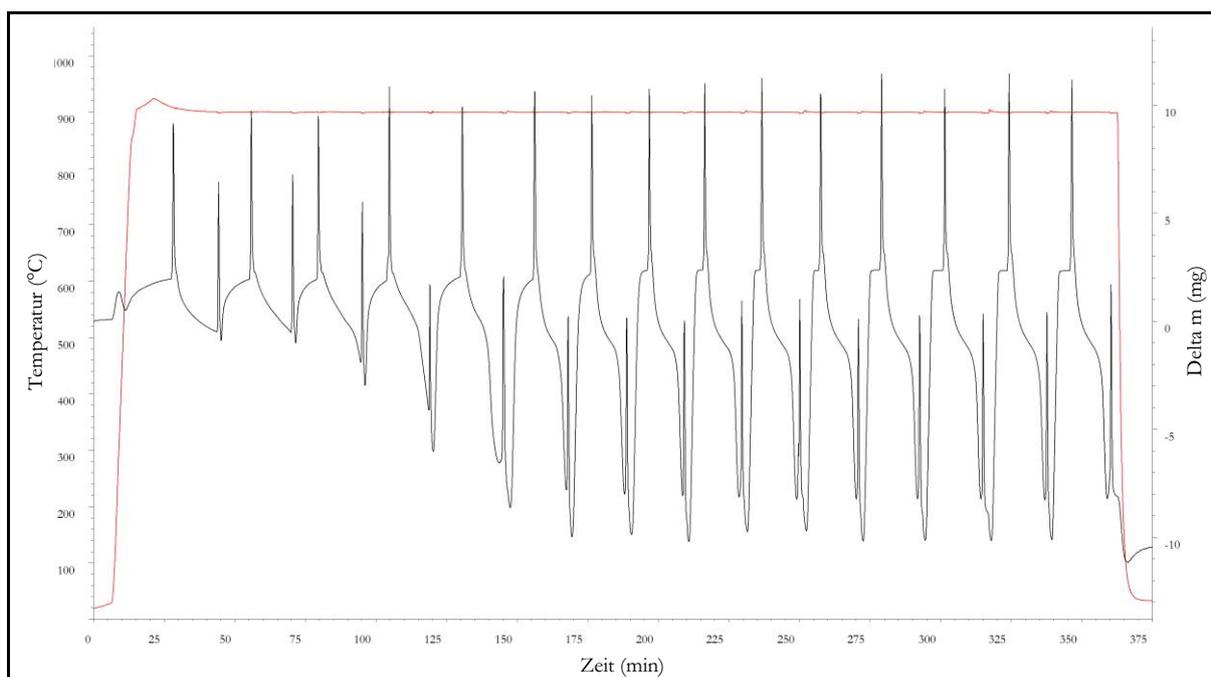


Abb. 8-12 Thermogramm von Ilmeniterz, Capel (IFK) (Probe Nr. 8) nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen. Die gemessene Temperatur-Verlaufskurve der TGA ist in rot aufgetragen. Für die Masseveränderung (schwarze Kurve) gilt die Skala rechts, an der Delta m in mg abgelesen werden kann.

Die bislang nicht besprochenen Proben Nr. 2 (0,5 Red.-Ox.-Zyklen) und 5 (2,5 Red.-Ox.-Zyklen) ergänzen die Messungen. Probe Nr. 5 wurde nach dem Erreichen des Wendepunkts bei der dritten Reduktion und beginnender Massezunahme, weitere 40 Minuten reduziert, bis die Messgrenze erreicht war. Probe Nr. 2 ergänzt die Messung von Probe Nr. 3 um eine Reduktionsdauer von ca. 15 Minuten, jedoch mit der halben Probenmenge.

Die XRD zeigte bei der aufbereiteten Rohprobe von Ilmeniterz, Capel (IFK) einen Mineralbestand von 87 Gew.-% Ilmenit, 7 Gew.-% Rutil und 6 Gew.-% Hämatit (Tab. 6-9). Ilmenit kann bei den gegebenen Versuchsbedingungen zu Fe_{1-x}O und TiO_2 reagieren, wobei Fe_{1-x}O weiter zu elementarem Eisen reduziert werden kann. Dies ergibt rechnerisch Masseanteile der enthaltenen Elemente von 36,22 Gew.-% Fe, 31,65 Gew.-% Ti und 32,13 Gew.-% O_2 . Unter der Prämisse, dass Titan als Oxid (TiO_2) vorliegt, ergibt sich ein Gehalt von 52,80 Gew.-% TiO_2 (45,80 Gew.-% TiO_2 aus dem Ilmenit und 7 Gew.-% TiO_2 aus dem Rutil) zuzüglich eines Gehalts von 36,22 Gew.-% Fe, was einen Gesamtgehalt von 89,02 Gew.-% an nicht weiter reduzierbaren Komponenten ergibt. Folglich beträgt der maximal mögliche Masseverlust -10,98 Gew.-% (O_2), bzw. für eine vollständige Oxidation bei Vorliegen elementaren Eisens von 36,22 Gew.-% zu Hämatit eine Massezunahme 15,57 Gew.-% O_2 .

Bei diesem Material wird der errechnete maximal mögliche Masseverlust von -10,98 Gew.-% überschritten. So zeigt Probe Nr. 8 bei der 14. Oxidation eine Massezunahme von 0,01246 g (Δm_{57}) innerhalb von 6 Minuten und bei der darauffolgenden 15. Reduktion einen erneuten Masseverlust von -0,01152 g (Δm_{59}) innerhalb von 11 Minuten. Diese Werte könnten darauf hindeuten, dass nach der Reduktion des Sauerstoffträgers das enthaltene Eisen teilweise in elementarer Form vorliegt und dieses bei der folgenden Oxidation wieder zu Hämatit oxidiert wurde. Eine Verlängerung der Reduktionsdauer sollte zu einer vollständigen Reduktion des Eisens führen. Mögliche Reaktionen von Kohlenstoff aus dem Brenngas mit dem reduzierten Sauerstoffträger sind bei diesen Überlegungen nicht eingerechnet.

Probe Nr.	Bezeichnung	Anzahl der Red.-Ox.-Zyklen	Finaler Red.-Ox.-Zyklus endet mit	t ₀		t ₁		t ₂		t ₃		t ₄		t ₅		t ₆		t ₇		t ₈		t ₉		t ₁₀		t ₁₁		t ₁₂		t ₁₃		t ₁₄		t ₁₅		t ₁₆			
				(min)/(°C)/(g)	Δm ₀	(min)/(°C)/(g)	Δm ₁	(min)/(°C)/(g)	Δm ₂	(min)/(°C)/(g)	Δm ₃	(min)/(°C)/(g)	Δm ₄	(min)/(°C)/(g)	Δm ₅	(min)/(°C)/(g)	Δm ₆	(min)/(°C)/(g)	Δm ₇	(min)/(°C)/(g)	Δm ₈	(min)/(°C)/(g)	Δm ₉	(min)/(°C)/(g)	Δm ₁₀	(min)/(°C)/(g)	Δm ₁₁	(min)/(°C)/(g)	Δm ₁₂	(min)/(°C)/(g)	Δm ₁₃	(min)/(°C)/(g)	Δm ₁₄	(min)/(°C)/(g)	Δm ₁₅	(min)/(°C)/(g)	Δm ₁₆		
1	Magnetit, Maphoha (RSA)	0,5	Reduktion	0/23/0,00000	→	4/29/0,00000	↑	7/350/0,00149	↘	8/450/0,00140	↑	18/900/0,00290	↗	29/901/0,00312	↘	31/901/0,00360	↓	40/901/0,00185	↓	43/900/-0,00450	↑	45/900/-0,00289	↓	47/900/-0,00385	↘	48/900/-0,00390	↓	51/60/-0,00670	↗	59/33/-0,00630	↘	61/32/-0,00675	-	-	-	-			
2		1,0	Oxidation	0/21/0,00000	→	5/30/0,00005	↑	8/340/0,00150	↘	9/470/0,00145	↑	19/900/0,00375	↗	27/902/0,00422	↘	29/902/0,00460	↓	41/900/0,00010	↓	45/900/-0,01001	↓	46/900/-0,01135	↓	47/900/-0,01180	↑	50/900/0,00040	↑	58/900/0,00315	↓	61/110/0,000059	↗	69/27/0,00124	-	-	-	-			
1	Magnetit, Thàch Khê (SGA)	0,0	Oxidation	0/24/0,00000	↗	4/30/0,00007	↑	7/350/0,00154	↗	8/600/0,00170	↓	12/896/-0,00152	↗	13/900/-0,00133	↗	29/900/-0,00062	↓	36/98/-0,00283	↗	50/28/-0,00267	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
3		0,5	Reduktion	0/24/0,00000	↗	3/29/0,00005	↑	6/340/0,00145	↗	8/665/0,00167	↓	10/855/-0,00015	↗	12/900/-0,00005	↗	23/910/0,00020	↗	25/907/0,00068	↓	38/900/-0,00355	↓	41/900/-0,00680	↗	43/900/-0,00649	↓	48/145/-0,00885	↘	126/27/-0,00906	↘	127/27/-0,00942	-	-	-	-	-	-	-		
4	1,0	Oxidation	0/21/0,00000	↗	5/30/0,00010	↑	8/330/0,00158	↘	10/660/0,00150	↓	12/860/-0,00156	↗	19/900/-0,00094	↗	32/901/-0,00055	↗	34/907/-0,00030	↓	49/900/-0,00860	↓	52/900/-0,01256 ⁽¹⁾	↓	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	
1	Magnetit, Afrika (DH)	0,0	Oxidation	0/21/0,00000	→	5/29/0,00000	↑	8/390/0,00133	↑	15/900/0,00234	↓	41/900/0,00321	↓	48/88/0,00096	↗	70/25/0,00116	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
2		0,5	Reduktion	0/21/0,00000	↗	5/31/0,00015	↑	8/340/0,00160	↑	19/900/0,00275	↗	36/900/0,00310	↗	39/900/0,00350	↓	76/900/0,00020	↘	92/900/-0,00065	↘	96/900/-0,00081	↓	99/75/-0,00373	↗	108/28/-0,00338	↘	110/28/-0,00377	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	1,0	Oxidation	0/23/0,00000	↗	4/28/0,00008	↑	7/340/0,00154	↑	17/900/0,00250	↗	28/901/0,00291	↗	30/902/0,00320	↓	65/900/-0,00430	↓	69/900/-0,00850	↓	70/900/-0,01015	↓	71/900/-0,01119	↑	76/900/0,00140	↗	85/900/0,00294	↓	88/110/-0,00002	↗	98/32/0,00060	-	-	-	-	-	-	-	-		
1	Magnetit, Guclb el Rhein (TK)	0,0	Oxidation	0/34/0,00000	↗	3/34/0,00018	↑	6/360/0,00145	↘	6/440/0,00143	↑	13/900/0,00248	↗	38/900/0,00291	↓	46/92/0,00110	↗	60/33/0,00113	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
2		0,5	Reduktion	0/28/0,00000	↗	1/32/0,00005	↑	4/335/0,00140	↗	5/400/0,00138	↑	12/900/0,00255	↗	24/905/0,00309	↗	26/905/0,00346	↓	47/900/-0,00050	↘	49/900/-0,00109	↗	50/900/-0,00104	↓	56/95/-0,00290	↘	74/31/-0,00295	↘	76/30/-0,00340	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
4	1,0	Oxidation	0/28/0,00000	↗	2/30/0,00008	↑	5/300/0,00155	↘	5/400/0,00145	↑	16/900/0,00250	↗	25/901/0,00285	↗	27/900/0,00310	↓	62/900/-0,00390	↓	68/900/-0,00750	↓	70/901/-0,00850	↓	71/900/-0,001135	↑	75/900/0,00105	↑	84/900/0,00290	↓	86/100/0,00001	↗	92/30/0,00050	-	-	-	-	-	-		
3	Hämatit, Baffinland (SGA)	0,5	Reduktion	0/20/0,00000	↗	5/27/0,00008	↑	8/335/0,00162	↗	9/490/0,00157	↗	14/900/0,00180	↗	24/917/0,00182	↗	26/910/0,00232	↓	51/900/-0,00145	↓	51/900/-0,00455	↗	54/900/-0,00435	↘	61/95/-0,00720	→	76/23/-0,00720	↘	76/23/-0,00760	→	78/23/-0,00760	-	-	-	-	-	-	-		
4		1,0	Oxidation	0/24/0,00000	↗	4/30/0,00015	↑	7/355/0,00170	↘	8/475/0,00165	↗	17/900/0,00202	↗	24/902/0,00208	↗	32/900/0,00245	↘	56/900/-0,00567	↘	58/900/-0,00625	↑	61/900/0,00105	↗	70/900/0,00175	↓	72/105/-0,00130	↗	79/28/-0,00066	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
1	Hämatit, Sishen (TK)	0,0	Oxidation	0/29/0,00000	↗	2/30/0,00001	↑	4/340/0,00146	↗	11/900/0,00178	↘	58/900/0,00156	↓	65/82/-0,00047	↗	75/32/-0,00051	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
3		0,5	Reduktion	0/29/0,00000	↗	1/30/0,00001	↑	4/275/0,00160	↗	10/900/0,00185	→	20/914/0,00185	↗	22/914/0,00236	↓	47/900/-0,00275	↓	75/900/-0,00750	↓	77/770/-0,00785	↓	83/87/-0,01000	→	92/31/-0,01000	↘	94/29/-0,01045	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
4	1,0	Oxidation	0/27/0,00000	↗	2/28/0,00001	↑	5/320/0,00160	↗	11/900/0,00180	↗	29/903/0,00182	↗	32/901/0,00263	↓	51/900/-0,00260	↓	69/900/-0,00939	↘	70/900/-0,00930	↘	73/900/-0,00975	↓	74/900/-0,01145	↑	78/900/-0,00270	↑	120/900/0,00170	↓	123/150/-0,00100	↗	135/32/-0,00059	-	-	-	-	-	-		
1	Roter Glaskopf, Toulkine (IMI)	0,5	Reduktion	0/21/0,00000	→	5/31/0,00000	↑	7/310/0,00131	↘	8/460/0,00115	↑	11/720/0,00138	↘	12/855/0,00100	↗	19/900/0,00108	↗	27/902/0,00110	↘	30/900/0,00145	↓	44/900/-0,00360	↓	49/900/-0,00695	↘	51/900/-0,00705	↘	53/900/-0,00715	↘	55/900/-0,00717	↓	58/85/-0,01040	↗	65/32/-0,00970	↘	65/32/-0,01040	-	-	
2		1,0	Oxidation	0/21/0,00000	↗	5/28/0,00005	↑	7/285/0,00138	↘	8/490/0,00098	↘	10/680/0,00081	↘	11/850/0,00005	↗	18/900/0,00016	↗	26/903/0,00005	↗	28/900/0,00030	↓	42/900/-0,00662	↓	52/900/-0,01241	↘	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	
1	MIOX ME400, Waldenstein (KMI)	0,0	Oxidation	0/29/0,00000	↘	2/29/-0,00002	↑	4/350/0,00151	↘	9/900/0,00132	↘	54/900/0,00123	↓	56/150/-0,00130	↗	70/30/-0,00082	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
3		0,5	Reduktion	0/23/0,00000	↗	4/28/0,00006	↑	7/285/0,00160	↗	12/900/0,00190	→	29/904/0,00190	↗	31/903/0,00250	↓	55/900/-0,00175	↓	57/900/-0,00763	↗	57/900/-0,00740	↘	59/900/-0,00780	↓	61/130/-0,01065	↗	61/130/-0,01015	↓	74/27/-0,01070	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
5	1,0	Oxidation	0/22/0,00000	↗	5/28/0,00005	↑	7/310/0,00150	↗	13/900/0,00163	→	25/910/0,00163	↗	28/906/0,00190	↓	42/900/-0,00400	↘	44/900/-0,00460	↑	45/900/0,00110	↗	51/900/0,00160	↘	58/85/-0,0070	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
1	Hämatit, Norwegen (DH)	0,0	Oxidation	0/20/0,00000	↗	6/30/0,00012	↑	9/340/0,00144	↗	12/740/0,00174	↘	13/855/0,0136	↗	14/900/0,00140	↗	54/900/0,00151	↓	61/85/-0,00078	↗	73/25/-0,00058	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
2		0,5	Reduktion	0/24/0,00000	↗	4/30/0,00002	↑	6/300/0,00158	↗	10/765/0,00188	↘	11/845/0,00170	↗	12/900/0,00175	↗	23/912/0,00180	↗	25/907/0,00223	↓	44/900/-0,00125	↓	46/900/-0,00570	↗	49/900/-0,00535	↘	50/900/-0,00600	↓	55/140/-0,00850	↘	69/27/-0,00865	↘	69/27/-0,00904	→	71/27/-0,00904	-	-	-	-	
4	1,0	Oxidation	0/25/0,00000	↗	3/35/0,00013	↑	6/340/0,00160	↘	7/485/0,00155	↗	9/780/0,00178	↘	11/860/0,00138	↗	17/900/0,00140	↗	30/901/0,00145	↗	32/900/0,00185	↓	40/900/-0,00600	↓	54/900/-0,01065	↘	56/900/-0,01085	↓	56/900/-0,01130	↑	60/900/0,00110	↗	68/900/0,00140	↓	71/100/-0,00157	↗	84/23/-0,00090	-	-	-	-
1	Bänderisenerz, Bogalatladi (RSA)	0,5	Reduktion	0/25/0,00000	↗	3/28/0,00001	↑	6/345/0,00147	↘	7/455/0,00143	↗	11/822/0,00235	↗	17/900/0,00258	↗	28/901/0,00271	↗	31/900/0,00305	↓	36/900/0,00190	↓	56/900/0,00050	↓	70/900/-0,00230	↗	71/900/-0,00220	↘	74/900/-0,00230	↘	76/900/-0,00240	↓	79/70/-0,00519	↗	92/28/-0,00483	↘	93/27/-0,00525	-	-	
2		1,0	Oxidation	0/20/0,00000	↗	6/29/0,00010	↑	8/360/0,00150	↘	9/505/0,00140	↗	13/863/0,00210	↗	19/900/0,00240	↗	27/902/0,00260	↗	31/902/0,00285	↓	37/900/-0,00070	↓	46/900/-0,00240	↓	50/900/-0,00582	↓	52/900/-0,00740	↑	55/900/0,00165	↑	64/900/0,00265	↓	67/95/-0,00038	↗	76/25/0,00026	-	-	-	-	
1	Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA)	0,0	Oxidation	0/29/0,00000	→	1/30/0,00000	↗	3/200/0,00080	↘	4/330/0,000																													

Probe Nr. Bezeichnung	$t_0 - t_1$ (min)/(°C)/(g) Δm_0 (g)/ Δt_0 (min)	$t_1 - t_2$ (min)/(°C)/(g) Δm_1 (g)/ Δt_1 (min)	$t_2 - t_3$ (min)/(g) Δm_2 (g)/ Δt_2 (min)	$t_3 - t_4$ (min)/(g) Δm_3 (g)/ Δt_3 (min)	$t_4 - t_5$ (min)/(g) Δm_4 (g)/ Δt_4 (min)	$t_5 - t_6$ (min)/(g) Δm_5 (g)/ Δt_5 (min)	$t_6 - t_7$ (min)/(g) Δm_6 (g)/ Δt_6 (min)	$t_7 - t_8$ (min)/(g) Δm_7 (g)/ Δt_7 (min)	$t_8 - t_9$ (min)/(g) Δm_8 (g)/ Δt_8 (min)	$t_9 - t_{10}$ (min)/(g) Δm_9 (g)/ Δt_9 (min)	$t_{10} - t_{11}$ (min)/(g) Δm_{10} (g)/ Δt_{10} (min)	$t_{11} - t_{12}$ (min)/(g) Δm_{11} (g)/ Δt_{11} (min)	$t_{12} - t_{13}$ (min)/(g) Δm_{12} (g)/ Δt_{12} (min)	$t_{13} - t_{14}$ (min)/(g) Δm_{13} (g)/ Δt_{13} (min)	$t_{14} - t_{15}$ (min)/(g) Δm_{14} (g)/ Δt_{14} (min)	$t_{15} - t_{16}$ (min)/(g) Δm_{15} (g)/ Δt_{15} (min)	$t_{16} - t_{17}$ (min)/(g) Δm_{16} (g)/ Δt_{16} (min)	$t_{17} - t_{18}$ (min)/(g) Δm_{17} (g)/ Δt_{17} (min)	$t_{18} - t_{19}$ (min)/(g) Δm_{18} (g)/ Δt_{18} (min)	$t_{19} - t_{20}$ (min)/(g) Δm_{19} (g)/ Δt_{19} (min)	$t_{21} - t_{22}$ (min)/(°C)/(g) Δm_{21} (g)/ Δt_{21} (min)	$t_{22} - t_{23}$ (min)/(°C)/(g) Δm_{22} (g)/ Δt_{22} (min)	$t_{23} - t_{24}$ (min)/(°C)/(g) Δm_{23} (g)/ Δt_{23} (min)	
3 Magnetit, Maphopha (RSA)	0/21/0,00000 - 5/30/0,00008	$t_1 - 25/904/0,00334$	28/0,00360 - 41/-0,00614	42/-0,00767 - 54/0,00262	55/0,00304 - 66/-0,01215	71/<-0,01256 ⁽¹⁾ - 79/0,00223	80/0,00311 - 89/-0,011251	95/<-0,01256 ⁽¹⁾ - 104/0,00440	106/0,00504 - 114/-0,01256 ⁽¹⁾	116/<-0,01256 ⁽¹⁾ - 125/0,00452	127/0,00528 - 135/<-0,01256 ⁽¹⁾	140/<-0,01256 ⁽¹⁾ - 154/900/0,00475	$t_{22} - t_{23}$	157/90/0,00180 - 176/23/0,00249										
5 Magnetit, Thach Khê (SGA)	0/25/0,00000 - 3/28/0,00005	$t_1 - 33/905/-0,00055$	35/-0,00062 - 50/-0,00852	52/-0,00902 - 63/-0,00150	65/-0,00128 - 79/-0,00829	81/-0,00895 - 94/-0,00105	96/-0,00080 - 111/-0,01031	113/-0,01055 - 122/-0,00052	124/-0,00041 - 137/-0,01256 ⁽¹⁾	139/>-0,01256 ⁽¹⁾ - 148/-0,00045	150/-0,00040 - 162/<-0,01256 ⁽¹⁾	167/-0,01256 ⁽¹⁾ - 176/900/-0,00038	$t_{22} - t_{23}$	182/100/-0,00265 - 235/27/-0,00262										
4 Magnetit, Afrika (DH)	0/21/0,00000 - 5/29/0,00003	$t_1 - 30/905/0,00300$	32/0,00353 - 47/-0,00005	49/-0,00015 - 59/0,00261	61/0,00300 - 77/0,00000	79/-0,00017 - 89/0,00272	91/0,00310 - 106/-0,00028	108/-0,00060 - 118/0,00298	120/0,00300 - 134/-0,00055	137/-0,00092 - 147/0,00316	149/0,00335 - 164/-0,00085	166/-0,00123 - 177/900/0,00331	$t_{22} - t_{23}$	184/76/0,00104 - 201/26/0,00116										
5 Magnetit, Afrika (DH)	0/24/0,00000 - 4/29/0,00004	$t_1 - 28/905/0,00243$	31/0,00280 - 57/-0,0057	59/0,00043 - 66/0,00210	69/0,00240 - 87/0,00082	89/0,00060 - 98/0,00218	101/0,00246 - 132/-0,00235	135/-0,00428 - 145/0,00213	147/0,00245 - 166/-0,00354	169/-0,00613 - 181/0,00257	184/0,00260 - 199/-0,00500	202/-0,00725 - 217/900/0,00290	$t_{22} - t_{23}$	221/90/0,00005 - 253/25/0,00069										
5 Magnetit, Guel el Rhein (TK)	0/31/0,00000 - 1/31/0,00005	$t_1 - 31/902/0,00300$	33/0,00335 - 48/-0,00056	50/-0,00084 - 60/0,00249	63/0,00270 - 77/0,00015	79/-0,00040 - 89/0,00261	92/0,00250 - 107/-0,00024	109/-0,00085 - 119/0,00286	121/0,00295 - 136/-0,00057	138/-0,00112 - 147/0,00316	151/0,00335 - 165/-0,00068	168/-0,00130 - 178/900/0,00318	$t_{22} - t_{23}$	186/80/0,00090 - 214/26/0,00097										
5 Hämatit, Baffinland (SGA)	0/26/0,00000 - 3/30/0,00001	$t_1 - 27/904/0,00183$	31/0,00245 - 44/-0,00195	46/-0,00200 - 56/0,00160	58/0,00200 - 73/-0,00501	75/-0,00495 - 85/0,00158	88/0,00190 - 102/-0,00565	104/-0,00571 - 114/0,00171	116/0,00150 - 131/-0,00590	132/-0,00590 - 142/0,00180	144/0,00050 - 158/-0,00594	160/-0,00585 - 178/900/0,00318	$t_{22} - t_{23}$	179/80/-0,00048 - 218/27/-0,00038										
5 Hämatit, Sishen (TK)	0/22/0,00000 - 4/29/0,00001	$t_1 - 25/910/0,00162$	27/0,00250 - 42/-0,00500	45/-0,00535 - 54/0,00101	56/0,00200 - 71/-0,00495	74/0,00050 - 84/0,00109	85/0,00150 - 100/-0,00515	102/0,00548 - 111/0,00135	114/0,00150 - 129/-0,00552	131/-0,00535 - 141/0,00135	143/0,00155 - 157/-0,00552	159/-0,00595 - 178/900/0,00318	$t_{22} - t_{23}$	174/115/-0,00079 - 195/25/-0,00081										
3 Roter Glaskopf, Touline (IM)	0/20/0,00000 - 6/31/0,00008	$t_1 - 22/908/0,00059$	24/0,00080 - 40/-0,00685	42/-0,00750 - 52/0,00110	55/-0,00080 - 70/-0,00575	72/-0,00635 - 81/-0,00120	84/0,00090 - 97/-0,00545	99/0,00615 - 108/-0,00115	111/-0,00090 - 125/-0,00571	128/-0,00645 - 135/-0,00106	138/-0,00100 - 153/-0,00635	155/-0,00719 - 169/900/-0,00076	$t_{22} - t_{23}$	173/85/-0,00372 - 198/25/-0,00305										
6 MIOX ME400, Waldenstein (KMI)	0/24/0,00000 - 4/32/0,00009	$t_1 - 23/911/0,00205$	26/0,00245 - 37/-0,00290	39/-0,00364 - 47/0,00145	49/0,00180 - 59/0,00450	61/0,00500 - 70/0,00150	72/0,00210 - 81/-0,00485	83/-0,00541 - 90/0,00149	92/0,00220 - 101/-0,00555	103/-0,00596 - 114/0,00150	117/0,00175 - 127/-0,00615	129/-0,00671 - 141/900/0,00150	$t_{22} - t_{23}$	148/82/-0,00083 - 165/25/-0,00072										
5 Hämatit, Norwegen (DH)	0/20/0,00000 - 5/30/0,00010	$t_1 - 24/906/0,00145$	27/0,00190 - 36/-0,00425	38/-0,00475 - 44/0,00119	46/0,00145 - 62/-0,00740	62/-0,00740 - 69/0,00085	71/0,00100 - 86/-0,00890	87/-0,01175 - 95/0,00105	98/0,00100 - 111/-0,01010	114/<-0,01256 ⁽¹⁾ - 121/0,00130	125/0,00100 - 138/-0,01080	139/-0,01185 - 147/900/0,00130	$t_{22} - t_{23}$	150/85/-0,00169 - 160/25/-0,00105										
3 Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA)	0/23/0,00000 - 4/30/0,00011	$t_1 - 21/910/0,00280$	24/0,00280 - 35/-0,0030	38/-0,00128 - 47/0,00276	50/0,00295 - 62/-0,00130	65/-0,00218 - 73/0,00295	76/0,00290 - 90/-0,00365	92/-0,00460 - 102/0,00330	104/0,00340 - 118/-0,00385	120/-0,00453 - 130/0,00345	132/0,00350 - 147/-0,00700	150/-0,00840 - 162/900/0,00360	$t_{22} - t_{23}$	165/80/0,00065 - 191/27/0,00128										
4 Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA)	0/25/0,00000 - 3/29/0,00001	$t_1 - 23/910/-0,00485$	26/0,00450 - 28/-0,00774	40/-0,00774 - 50/0,00520	52/-0,00485 - 65/-0,00734	67/-0,00743 - 75/-0,00533	78/-0,00500 - 91/-0,00752	94/-0,00752 - 99/-0,00543	101/-0,00516 - 116/-0,00773	118/-0,00780 - 126/-0,00543	129/-0,00515 - 145/-0,00816	147/-0,00818 - 160/900/-0,00542	$t_{22} - t_{23}$	167/91/-0,00771 - 183/26/-0,00754										
6 Ilmenit, Capel (IFK)	0/33/0,00000 - 2/33/0,00000	$t_1 - 28/905/0,00224$	32/0,00218 - 48/-0,00044	51/-0,00095 - 62/0,00216	67/0,00240 - 82/-0,00280	85/-0,00303 - 98/0,00224	102/0,00250 - 115/-0,00660	122/-0,00817 - 134/0,00145	137/0,00200 - 146/-0,00710	153/-0,00845 - 163/0,00250	166/0,00280 - 175/-0,00717	180/-0,00871 - 189/900/0,00255	$t_{22} - t_{23}$	194/120/0,00051 - 209/23/0,00051										
7 Ilmenit, Capel (IFK)	0/21/0,00000 - 5/27/0,00011	$t_1 - 70/900/0,00225$	72/0,00262 - 95/-0,00150	98/-0,00292 - 113/0,00216	116/0,00250 - 123/-0,00230	127/0,00334 - 138/0,00216	141/0,00240 - 147/-0,00240	151/-0,00338 - 159/0,00225	162/0,00250 - 168/-0,00246	171/-0,00351 - 176/0,00224	178/0,00300 - 185/-0,00246	189/-0,00340 - 195/900/0,00226	$t_{22} - t_{23}$	198/145/-0,00033 - 217/27/0,00000										

Legende:

Gewichtsveränderung Δm : starker Masseverlust = ↓, geringer Masseverlust = ↘, Gleichbleiben der Masse = →, geringe Massezunahme = ↗, starke Massezunahme = ↑

Atmosphäre in der TGA: Luft = -, Stickstoff = -, Methan = -

Tab. 8-2 Synopsis der Thermogramme in Tabellendarstellung der in der Thermowaage auf 900 °C erhitzten Proben, die 5,0 Red.-Ox.-Zyklen (finaler Red.-Ox.-Zyklus endete mit Oxidation) erfahren haben. Der Punkt t_0 zeigt die Messwerte zum Start der Messaufzeichnung. t_1 zeigt die Messwerte zum Beginn des Aufheizprozesses. Diese sind zu Zeitintervallen Δt_0 bis Δt_{23} zusammengefasst. Die auf Δt_0 folgenden Zeitintervalle sind durch Messpunkte begrenzt, an denen sich Änderungen der Steigung der Gewichtskurve ergeben. Die Zieltemperatur von 900 °C wird im Intervall Δt_1 erreicht. Ist keine Temperatur angegeben, findet die Messung bei 900 °C statt. In Δt_{22} findet die schnelle Abkühlung durch Herunterschieben des Ofens und Luftkühlung der Probe statt. Δt_{23} umfasst die Abkühlung der Probe auf Raumtemperatur. Die Stärke der jeweiligen Gewichtsveränderung (Δm_0 bis Δm_{23}), ob positiv oder negativ, zeigen die Messwerte und zusätzlich die Pfeile in der unter den Zeitintervallen stehenden Feldern an. Die farbige Linie unterhalb des jeweiligen Messwerts zeigt an, welches Gas- bzw. Gasgemisch der Thermowaage zugeführt wird. Blau steht für Luft, grün für Stickstoff und rot für Methan. Tritt ein Gaswechsel auf, findet sich an der betreffenden Stelle eine horizontale Linie in der Farbe des nun verwendeten Gases bzw. Gasgemischs. Das Abpumpen mittels Vakuumpumpe ist dahingehend vermerkt, dass ein solches bei jedem Gaswechsel mit Stickstoff erfolgte. ⁽¹⁾ markieren Punkte, an denen die untere Messgrenze der TGA bei ca. -0,01256 g erreicht wurde.

Probe	$t_0 - t_1$ (min)/(°C)/(g)	$t_1 - t_2$ (min)/(°C)/(g)	$t_3 - t_4$ (min)/(g)	$t_5 - t_6$ (min)/(g)	$t_7 - t_8$ (min)/(g)	$t_9 - t_{10}$ (min)/(g)	$(t_{10} - t_{11}) - (t_{54} - t_{55})$	$t_{55} - t_{56}$ (min)/(g)	$t_{57} - t_{58}$ (min)/(g)	$t_{59} - t_{60}$ (min)/(g)	$t_{61} - t_{62}$ (min)/(°C)/(g)	$t_{62} - t_{63}$ (min)/(°C)/(g)	$t_{64} - t_{65}$ (min)/(°C)/(g)
Nr. Bezeichnung	Δm_0 (g)/ Δt_0 (min)	Δm_1 (g)/ Δt_1 (min)	Δm_3 (g)/ Δt_3 (min)	Δm_5 (g)/ Δt_5 (min)	Δm_7 (g)/ Δt_7 (min)	Δm_9 (g)/ Δt_9 (min)	$\Delta m_{10} - \Delta m_{54}$	Δm_{55} (g)/ Δt_{55} (min)	Δm_{57} (g)/ Δt_{57} (min)	Δm_{59} (g)/ Δt_{59} (min)	Δm_{61} (g)/ Δt_{61} (min)	Δm_{62} (g)/ Δt_{62} (min)	Δm_{64} (g)/ Δt_{64} (min)
4 Magnetierz, Maphopha (RSA)	0/20/0,00000 - 6/29/0,00008 ↗ 0,00008 g/6 min	$t_1 - 30/908/0,00381$ ↑ 0,00373 g/24 min	32/0,00425 - 44/0,00042 ↓ -0,00383 g/12 min	46/-0,00045 - 56/0,00350 ↑ 0,0395 g/10 min	58/0,00395 - 72/-0,00862 ↓ -0,01257 g/14 min	73/-0,01017 - 82/0,00279 ↑ 0,01296 g/9 min	- ⁽²⁾ - ⁽³⁾	312/0,00594 - 323/-0,01044 ↓ -0,01638 g/9 min	327/<-0,01256 ⁽¹⁾ - 335/0,00514 ↑ 0,01770 g/8 min	337/0,00535 - 348/-0,01046 ↓ -0,01581 g/11 min	- ⁽¹⁾	-	-
6 Magnetierz, Thàch Khè (SGA)	0/20/0,00000 - 6/30/0,00008 ↗ 0,00008 g/6 min	$t_1 - 30/905/-0,00036$ ↑ 0,00044 g/24 min	32/0,00010 - 47/-0,00718 ↓ -0,00728 g/15 min	48/-0,00784 - 56/-0,00109 ↑ 0,00675 g/8 min	58/-0,00080 - 73/-0,00747 ↓ -0,00667 g/15 min	74/-0,00825 - 81/-0,00075 ↑ 0,00750 g/7 min	- ⁽²⁾ - ⁽³⁾	319/0,00030 - 331/-0,01065 ↓ -0,01095 g/12 min	332/-0,01185 - 338/0,00010 ↑ 0,01195 g/6 min	340/0,00020 - 352/<-0,01256 ⁽¹⁾ ↓ <-0,01276 g/12 min	-	-	-
6 Magnetierz, Afrika (DH)	0/20/0,00000 - 6/30/0,00008 ↗ 0,00008 g/6 min	$t_1 - 27/903/0,00293$ ↑ 0,00285 g/21 min	29/0,00330 - 42/-0,00062 ↓ -0,00392 g/13 min	43/-0,00138 - 55/0,00273 ↑ 0,00411 g/12 min	57/0,00307 - 69/-0,00046 ↓ -0,00353 g/11 min	71/-0,00116 - 79/0,00272 ↑ 0,00388 g/8 min	- ⁽²⁾ - ⁽³⁾	402/0,00447 - 416/-0,00258 ↓ -0,00705 g/14 min	418/-0,00326 - 431/0,00421 ↑ 0,00747 g/13 min	433/0,00453 - 448/-0,00301 ↓ -0,00754 g/15 min	451/900/-0,00355 - 454/85/-0,00622 ↓ -0,00267 g/3 min	$t_{62} - 466/23/-0,00570$ ↗ 0,00052 g/12 min	467/23/-0,00614 - 479/22/-0,00617 ↘ -0,00003 g/12 min
6 Hämatierz, Baffinland (SGA)	0/24/0,00000 - 4/28/-0,00015 ↘ -0,00015 g/4 min	$t_1 - 24/911/0,00185$ ↑ 0,0020 g/20 min	27/0,00240 - 43/-0,00251 ↓ -0,00491 g/16 min	45/-0,00296 - 50/0,00141 ↑ 0,00437 g/5 min	52/0,00175 - 67/-0,00490 ↓ -0,00665 g/15 min	69/-0,00534 - 74/0,00130 ↑ 0,00664 g/5 min	- ⁽²⁾ - ⁽³⁾	332/0,00240 - 345/-0,00617 ↓ -0,00857 g/13 min	347/-0,00665 - 352/0,00182 ↑ 0,00847 g/5 min	354/0,00210 - 369/-0,00660 ↓ -0,0870 g/15 min	371/900/-0,00570 - 374/95/-0,00810 ↓ -0,00240 g/3 min	$t_{62} - 378/30/-0,00762$ ↗ 0,00048 g/4 min	-
6 Hämatierz, Sishen (TK)	0/21/0,00000 - 6/28/0,00010 ↗ 0,00010 g/7 min	$t_1 - 25/914/0,00198$ ↑ 0,00208 g/19 min	27/0,00230 - 40/-0,00405 ↓ -0,00635 g/13 min	42/-0,00440 - 46/0,00121 ↑ 0,00561 g/4 min	49/0,00150 - 61/-0,00368 ↓ -0,00518 g/12 min	63/-0,00402 - 67/0,00120 ↑ 0,00522 g/4 min	- ⁽²⁾ - ⁽³⁾	332/0,00210 - 346/-0,00570 ↓ -0,00780 g/14 min	348/-0,00605 - 355/0,00179 ↑ 0,00784 g/7 min	357/0,00210 - 374/-0,000616 ↓ -0,00826 g/14 min	376/900/-0,00400 - 380/120/-0,00603 ↓ -0,00203 g/4 min	$t_{62} - 391/31/-0,00525$ ↗ 0,00078 g/11 min	392/31/-0,00908 - 393/31/-0,00916 ↘ -0,00008 g/1 min
4 Roter Glaskopf, Toulkine (IMI)	0/20/0,00000 - 6/30/0,00010 ↗ 0,00010 g/6 min	$t_1 - 24/904/0,000035$ ↑ 0,00025 g/18 min	26/0,00060 - 41/-0,00751 ↓ -0,00811 g/15 min	43/-0,00820 - 51/-0,00135 ↑ 0,00685 g/8 min	53/-0,00105 - 69/-0,00715 ↓ -0,00610 g/16 min	72/-0,00785 - 83/-0,00110 ↑ 0,00675 g/11 min	- ⁽²⁾ - ⁽³⁾	399/0,00030 - 414/-0,00895 ↓ -0,00925 g/15 min	416/-0,00990 - 426/-0,00030 ↑ 0,00960 g/10 min	428/0,00000 - 442/-0,00800 ↓ -0,00800 g/14 min	445/900/-0,00816 - 449/60/-0,01129 ↓ -0,00313 g/4 min	$t_{62} - 463/25/-0,01103$ ↗ 0,00026 g/14 min	464/25/-0,01134 - 465/25/-0,01141 ↘ -0,00007 g/1 min
7 MIOX ME400, Waldenstein (KMI)	0/20/0,00000 - 6/29/0,00008 ↗ 0,00008 g/6 min	$t_1 - 24/918/0,00212$ ↑ 0,00204 g/18 min	27/0,00260 - 39/-0,00141 ↓ -0,00401 g/12 min	41/-0,00186 - 45/0,00190 ↑ 0,00376 g/4 min	47/0,00230 - 60/-0,00403 ↓ -0,00633 g/13 min	62/-0,00450 - 66/0,00190 ↑ 0,00640 g/4 min	- ⁽²⁾ - ⁽³⁾	321/0,00215 - 336/-0,01015 ↓ -0,01230 g/15 min	338/-0,01075 - 345/0,00192 ↑ 0,01267 g/7 min	347/0,00200 - 363/-0,01150 ↓ -0,01350 g/16 min	366/900/-0,01130 - 367/310/<-0,01256 ⁽¹⁾ ↓ <-0,00126 g/1 min	-	-
6 Hämatierz, Norwegen (DH)	0/22/0,00000 - 5/31/0,00001 ↗ 0,00001 g/5 min	$t_1 - 25/903/0,00154$ ↑ 0,00153 g/20 min	28/0,00200 - 41/-0,00412 ↓ -0,00612 g/13 min	43/-0,00480 - 51/0,00095 ↑ 0,00575 g/8 min	53/0,00100 - 67/-0,00558 ↓ -0,00658 g/14 min	69/-0,00630 - 76/0,00050 ↑ 0,00680 g/7 min	- ⁽²⁾ - ⁽³⁾	375/0,00160 - 390/-0,01060 ↓ -0,01220 g/15 min	392/-0,01165 - 403/0,00130 ↑ 0,01295 g/11 min	406/0,00160 - 419/-0,00950 ↓ -0,01110 g/13 min	422/900/-0,01030 - 425/165/<-0,01256 ⁽¹⁾ ↓ <-0,00226 g/3 min	-	-
4 Bänderisenerz, Bogalatladi (RSA)	0/21/0,00000 - 6/31/0,00011 ↗ 0,00011 g/6 min	$t_1 - 20/907/0,00240$ ↑ 0,00269 g/14 min	22/0,00275 - 39/-0,00160 ↓ -0,00435 g/17 min	42/-0,00297 - 46/0,00210 ↑ 0,00507 g/4 min	48/0,00245 - 62/-0,00280 ↓ -0,00525 g/14 min	64/-0,00388 - 71/0,00225 ↑ 0,00613 g/7 min	- ⁽²⁾ - ⁽³⁾	349/0,00349 - 363/-0,00860 ↓ -0,01209 g/14 min	366/-0,01215 - 374/0,00290 ↑ 0,01505 g/8 min	376/0,00345 - 390/-0,00898 ↓ -0,01243 g/14 min	393/900/-0,01155 - 394/470/<-0,01256 ⁽¹⁾ ↓ <-0,00101 g/1 min	-	-
8 Ilmenierz, Capel (IFK)	0/20/0,00000 - 5/30/0,00008 ↗ 0,00008 g/5 min	$t_1 - 27/909/0,00196$ ↑ 0,00204 g/22 min	29/0,00220 - 43/-0,00050 ↓ -0,00270 g/14 min	45/-0,00092 - 55/0,00194 ↑ 0,00286 g/10 min	57/-0,00235 - 69/-0,00052 ↓ -0,00287 g/12 min	71/-0,00105 - 79/0,00193 ↑ 0,00298 g/8 min	- ⁽²⁾ - ⁽³⁾	325/0,00295 - 337/-0,00830 ↓ -0,01125 g/12 min	339/-0,01012 - 345/0,00234 ↑ 0,01246 g/6 min	347/0,00330 - 358/-0,00822 ↓ -0,01152 g/11 min	362/900/-0,00810 - 365/-0,01113 ↓ -0,00303 g/3 min	$t_{62} - 374/33/0,01045$ ↗ 0,00068 g/9 min	375/33/-0,01125 - 378/33/-0,01122 ↗ 0,00003 g/3 min

Legende:

Gewichtsveränderung Δm : starker Masseverlust = ↓, geringer Masseverlust = ↘, Gleichbleiben der Masse = →, geringe Massezunahme = ↗, starke Massezunahme = ↑

Atmosphäre in der TGA: Luft = -, Stickstoff = -, Methan = -

Tab. 8-3 Synopsis der Thermogramme in Tabellendarstellung der in der Thermowaage auf 900 °C erhitzten Proben, die 14,5 Red.-Ox.-Zyklen (finaler Red.-Ox.-Zyklus endete mit Reduktion) erfahren haben. Der Punkt t_0 zeigt die Messwerte zum Start der Messaufzeichnung. t_1 zeigt die Messwerte zum Beginn des Aufheizprozesses. Diese sind zu Zeitintervallen Δt_0 bis Δt_{23} zusammengefasst. Die auf Δt_0 folgenden Zeitintervalle sind durch Messpunkte begrenzt, an denen sich Änderungen der Steigung der Gewichtskurve ergeben. Die Zieltemperatur von 900 °C wird im Intervall Δt_1 erreicht. Ist keine Temperatur angegeben, findet die Messung bei 900 °C statt. In Δt_{22} findet die schnelle Abkühlung durch Herunterschieben des Ofens und Luftkühlung der Probe statt. Δt_{23} umfasst die Abkühlung der Probe auf Raumtemperatur. Die Stärke der jeweiligen Gewichtsveränderung (Δm_0 bis Δm_{23}), ob positiv oder negativ, zeigen die Messwerte und zusätzlich die Pfeile in der unter den Zeitintervallen stehenden Feldern an. Die farbige Linie unterhalb des jeweiligen Messwerts zeigt an, welches Gas- bzw. Gasgemisch der Thermowaage zugeführt wird. Blau steht für Luft, grün für Stickstoff und rot für Methan. Tritt ein Gaswechsel auf, findet sich an der betreffenden Stelle eine horizontale Linie in der Farbe des nun verwendeten Gases bzw. Gasgemischs. Das Abpumpen mittels Vakuumpumpe ist dahingehend vermerkt, dass ein solches bei jedem Gaswechsel mit Stickstoff erfolgte. ⁽¹⁾ markieren Punkte, an denen die untere Messgrenze der TGA bei ca. -0,01256 g erreicht wurde. ⁽²⁾ und ⁽³⁾ fungieren als Platzhalter für die Zeitintervalle Δm_{10} bis Δm_{54} .

8.2 Reaktivität der Proben beim schnellen Abkühlvorgang auf Raumtemperatur

Ein Weiterreagieren der Proben beim schnellen Abkühlen ist den in Kapitel 8.1 beschriebenen Thermogrammen nicht zu entnehmen. Die Referenzmessung ohne Probenmaterial für die Hauptstudie (s. Abb. 5-3) zeigte kurz vor dem Erreichen der Raumtemperatur eine erneute scheinbare Massezunahme. Ein Massenanstieg zu dem genannten Zeitpunkt deutet auf einen Effekt der TGA hin, der zu einem geringen Messfehler führt. Im Falle, dass Proben beim schnellen Abkühlen weiterreagieren, dann in einem nicht messbaren Umfang, wie bereits in der Vorstudie (s. Kap. 7.1.2) bei langsamer Abkühlung beobachtet werden konnte.

8.3 Ergebnisse der mineralogischen Analyse

8.3.1 Vergleich der Gewichtsveränderungen der reduzierten bzw. oxidierten Proben mit den aufbereiteten Rohproben

Tab. 8-4 erlaubt den direkten Vergleich der mit Fein- und Thermowaage ermittelten Gesamtmasseänderungen (Δm_{ges}) aller Proben aus der Hauptstudie. Da einzelne Versuche teilweise mehrfach durchgeführt wurden, bspw. mit veränderter Reduktions- bzw. Oxidationsdauer, um Sonderfälle abzubilden, sind trotz identischer Anzahl an Red.-Ox.-Zyklen nicht zwangsläufig identische Messergebnisse in dieser Synopse zu erwarten. Die Daten der Thermowaage liegen unkorrigiert vor, da die Anwendung einer Korrektur mittels Nullkurve aufgrund variabler Reduktions- bzw. Oxidationsdauern und Zyklenzahlen nicht möglich war.

In Tab. 8-4 sind 66 ausgewählte Messungen aufgeführt. Nur bei einer einzigen (Magnetiterz, Afrika (DH) Probe Nr. 5) liefert der Vergleich der zwei unterschiedlichen Erhebungsverfahren von der Tendenz her kein gleichlautendes Ergebnis (positiv oder negativ), Δm_{ges} betreffend. In einigen Fällen wurde die Messgrenze der TGA überschritten (Magnetiterz, Maphopha (RSA) Probe Nr. 4, Magnetiterz, Thàch Khê (SGA) Proben Nr. 2 und 6, Hämatiterz, Sishen (TK) Probe Nr. 2, MIOX ME400, Waldenstein (KMI) Probe Nr. 7, Hämatiterz, Norwegen (DH) Probe Nr. 7, Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA) Probe Nr. 4 und Ilmeniterz, Capel (IFK) Probe Nr. 5). In zwei weiteren Fällen traten Fehler bei der Datenaufzeichnung auf (Hämatiterz, Baffinland (SGA) Probe Nr. 1 und 6). Insgesamt liegt für alle Messungen mindestens ein Δm_{ges} -Wert vor.

Probe Nr. Bezeichnung	Anz. der Red.-Ox.- Zyklen	Finaler Red.-Ox.- Zyklus endet mit	Feinwaage				Thermowaage				
			Einwaage		Massenveränderung		Δm_{ges}		Massenveränderung		Δm_{ges}
			vor TGA (g)	nach TGA (g)	gesamt (Δm_{ges}) Δm_{ges} (g)	Δm_{ges} (%)	pos. (+) o. neg. (-)	gesamt (Δm_{ges}) Δm_{ges} (g)	Δm_{ges} (%)	pos. (+) o. neg. (-)	
1	0,5	Reduktion	0,05055	0,04421	-0,00634	-12,5%	-	-0,00675	-13,4%	-	
2	1,0	Oxidation	0,10063	0,10099	0,00036	0,36%	+	0,00119	1,18%	+	
3	5,0	Oxidation	0,10049	0,10206	0,00157	1,56%	+	0,00149	1,48%	+	
4	14,5	Reduktion	0,10055	0,08544	-0,01511	-15,0%	-	<-0,01256 ⁽¹⁾	<-12,5% ⁽¹⁾	-	
1	0,0	Oxidation	0,10041	0,09794	-0,00247	-2,46%	-	-0,00274	-2,73%	-	
2	0,5	Reduktion	0,05025	0,06286	0,01261	25,1%	+	>0,01230 ⁽¹⁾	>24,5% ⁽¹⁾	+	
3	0,5	Reduktion	0,05011	0,04143	-0,00868	-17,3%	-	-0,00947	-18,9%	-	
4	1,0	Oxidation	0,10057	0,09829	-0,00228	-2,27%	-	-0,00280	-2,78%	-	
5	5,0	Oxidation	0,10051	0,09520	-0,00531	-5,28%	-	-0,00267	-2,66%	-	
6	14,5	Reduktion	0,10018	0,08080	-0,01938	-19,3%	-	<-0,01256 ⁽¹⁾	<-12,5% ⁽¹⁾	-	
1	0,0	Oxidation	0,10067	0,10177	0,00110	1,09%	+	0,00112	1,11%	+	
2	0,5	Reduktion	0,05070	0,04678	-0,00392	-7,73%	-	-0,00392	-7,73%	-	
3	1,0	Oxidation	0,10040	0,10053	0,00013	0,13%	+	0,00052	0,52%	+	
4	5,0	Oxidation	0,10099	0,10228	0,00129	1,28%	+	0,00119	1,18%	+	
5	5,0	Oxidation	0,05090	0,05071	-0,00019	-0,37%	-	0,00065	1,28%	+	
6	14,5	Reduktion	0,10020	0,09396	-0,00624	-6,23%	-	-0,00617	-6,16%	-	
1	0,0	Oxidation	0,10002	0,10123	0,00121	1,21%	+	0,00095	0,95%	+	
2	0,5	Reduktion	0,10027	0,09710	-0,00317	-3,16%	-	-0,00345	-3,44%	-	
3	0,5	Reduktion	0,05000	0,04899	-0,00101	-2,02%	-	-0,00172	-3,44%	-	
4	1,0	Oxidation	0,10050	0,10133	0,00083	0,83%	+	0,00042	0,42%	+	
5	5,0	Oxidation	0,10041	_(3)	_(3)	_(3)	(3)	0,00097	0,97%	+	
1	0,0	Oxidation	0,10154	0,10124	-0,00030	-0,30%	-	_(4)	_(4)	(4)	
2	0,5	Reduktion	0,10183	0,09657	-0,00526	-5,17%	-	-0,00614	-6,03%	-	
3	0,5	Reduktion	0,05034	0,04347	-0,00687	-13,6%	-	-0,00768	-15,3%	-	
4	1,0	Oxidation	0,10045	0,09992	-0,00053	-0,53%	-	-0,00081	-0,81%	-	
5	5,0	Oxidation	0,10165	0,10067	-0,00098	-0,96%	-	-0,00038	-0,37%	-	
6	14,5	Reduktion	0,10015	0,09070	-0,00945	-9,44%	-	<-0,00792 ⁽²⁾	<-7,92% ⁽²⁾	-	
1	0,0	Oxidation	0,10034	0,10000	-0,00034	-0,34%	-	-0,00049	-0,49%	-	
2	0,5	Reduktion	0,10136	0,08782	-0,01354	-13,4%	-	<-0,01256 ⁽¹⁾	<-12,49% ⁽¹⁾	-	
3	0,5	Reduktion	0,05029	0,04033	-0,00996	-19,8%	-	-0,01045	-20,8%	-	
4	1,0	Oxidation	0,10032	0,04943	-0,00089	-1,77%	-	-0,00060	-1,19%	-	
5	5,0	Oxidation	0,10084	0,09973	-0,00111	-1,10%	-	-0,00002	-0,02%	-	
6	14,5	Reduktion	0,10032	0,09167	-0,00865	-8,62%	-	-0,00926	-9,23%	-	
1	0,5	Reduktion	0,05045	0,04081	-0,00964	-19,1%	-	-0,01030	-20,4%	-	
2	1,0	Oxidation	0,10048	0,09591	-0,00457	-4,55%	-	-0,00415	-4,13%	-	
3	5,0	Oxidation	0,10042	0,09675	-0,00367	-3,65%	-	-0,00350	-3,49%	-	
4	14,5	Reduktion	0,10028	0,08666	-0,01362	-13,6%	-	-0,01141	-11,4%	-	
1	0,0	Oxidation	0,10056	0,10036	-0,00020	-0,20%	-	-0,00080	-0,80%	-	
2	0,5	Reduktion	0,10077	0,09804	-0,00273	-2,71%	-	-0,00678	-6,72%	-	
3	0,5	Reduktion	0,05015	0,03969	-0,01046	-20,9%	-	-0,01076	-21,5%	-	
4	0,5	Reduktion	0,05078	0,04005	-0,01073	-21,1%	-	-0,01119	-22,0%	-	
5	1,0	Oxidation	0,10072	0,10000	-0,00072	-0,71%	-	-0,00070	-0,69%	-	
6	5,0	Oxidation	0,10123	_(3)	_(3)	_(3)	(3)	-0,00072	-0,71%	-	
7	14,5	Reduktion	0,10017	0,08634	-0,01383	-13,8%	-	<-0,01256 ⁽¹⁾	<-12,5% ⁽¹⁾	-	
1	0,0	Oxidation	0,10106	0,10073	-0,00033	-0,33%	-	-0,00070	-0,69%	-	
2	0,5	Reduktion	0,05041	0,04189	-0,00852	-16,9%	-	-0,00906	-18,0%	-	
3	1,0	Oxidation	0,10040	0,09930	-0,00110	-1,10%	-	-0,00062	-0,62%	-	
4	1,0	Oxidation	0,10034	0,09976	-0,00058	-0,58%	-	-0,00090	-0,90%	-	
5	5,0	Oxidation	0,10062	0,09960	-0,00102	-1,01%	-	-0,00105	-1,04%	-	
6	14,5	Reduktion	0,10030	0,08691	-0,01339	-13,3%	-	<-0,01256 ⁽¹⁾	<-12,5% ⁽¹⁾	-	
1	0,5	Reduktion	0,05081	0,04296	-0,00785	-15,4%	-	-0,00526	-10,4%	-	
2	1,0	Oxidation	0,10074	0,10142	0,00068	0,68%	+	0,00026	0,26%	+	
3	5,0	Oxidation	0,10005	0,10039	0,00034	0,34%	+	0,00120	1,20%	+	
4	14,5	Reduktion	0,10062	0,08404	-0,01658	-16,5%	-	<-0,01256 ⁽¹⁾	<-12,5% ⁽¹⁾	-	
1	0,0	Oxidation	0,10113	0,08707	-0,01406	-13,9%	-	-0,01394	-13,8%	-	
2	0,0	Oxidation	0,10038	0,08600	-0,01438	-14,3%	-	-0,01435	-14,3%	-	
3	0,5	Reduktion	0,05091	0,03935	-0,01156	-22,7%	-	-0,01100	-21,6%	-	
4	5,0	Oxidation	0,05067	0,04233	-0,00834	-16,5%	-	-0,00754	-14,9%	-	
1	0,0	Oxidation	0,10041	0,10081	0,00040	0,40%	+	0,00056	0,56%	+	
2	0,5	Reduktion	0,10189	0,09893	-0,00296	-2,91%	-	_(4)	_(4)	(4)	
3	0,5	Reduktion	0,05034	0,04666	-0,00368	-7,31%	-	-0,00327	-6,50%	-	
4	1,0	Oxidation	0,10078	0,10106	0,00028	0,28%	+	0,00065	0,64%	+	
5	2,5	Reduktion	0,10044	0,11388	0,01344	13,4%	+	>0,01230 ⁽¹⁾	>12,3% ⁽¹⁾	+	
6	5,0	Oxidation	0,10125	0,10108	-0,00017	-0,17%	-	0,00051	0,50%	-	
7	5,0	Oxidation	0,05056	0,05055	-0,00001	-0,02%	-	0,00000	0,00%	-	
8	14,5	Reduktion	0,10023	0,08965	-0,01058	-10,6%	-	-0,01130	-11,3%	-	

Tab. 8-4	Gegenüberstellung der Gesamtmasseänderung (Δm_{ges}) mittels der Feinwaage ermittelten Einwaage vor und nach dem Erhitzen der Probe auf 900 °C in der Thermowaage und dem Durchlaufen von 0,0 bis 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mit den aufgezeichneten Werten der TGA. Die aus den Thermogrammen gewonnenen Werte sind unkorrigiert angegeben. Die prozentuale Angabe von Δm_{ges} erfolgt unter Einbeziehung des Messwerts der Feinwaage vor Einbringung der Probe in die TGA. Die jeweils rechte Spalte der zwei Messverfahren zeigt, ob die Gewichtsveränderung insgesamt (Δm_{ges}) positiv oder negativ verlaufen ist. ⁽¹⁾ markieren Werte, welche die untere oder obere Messgrenze der TGA überschritten haben. ⁽²⁾ bezeichnet einen Messwert, der durch einen verfrühten Abbruch der Datenaufzeichnung zu gering ausfällt. ⁽³⁾ bezeichnet einen Verlust zwischen Ausbau aus der Thermowaage und Wiegen der Probe. ⁽⁴⁾ steht als Platzhalter für einen fehlenden Messwert, der durch einen verfrühten Abbruch der Datenaufzeichnung der TGA nicht erfasst wurde.
----------	---

Es zeigt sich auch hier, dass die Werte für die Masseänderungen bei Fein- und Thermowaage, bis auf einige Ausnahmen (Magnetiterz, Thạch Khê (SGA) Probe Nr. 5, Abweichung: 2,62 %; Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK) Probe Nr. 3, Abweichung: 1,42 %; Hämatiterz, Baffinland (SGA) Probe Nr. 3, Abweichung: 1,70 %; Roter Glaskopf, Toulkine (IMI) Probe Nr. 4, Abweichung: 2,20 %; MIOX ME400, Waldenstein (KMI) Probe Nr. 2, Abweichung: 4,01 %; Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA) Probe Nr. 1, Abweichung: 5,0 %; Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA) Probe Nr. 4, Abweichung: 1,6 %) nah beieinanderliegen, was auf eine hohe Messgenauigkeit insgesamt schließen lässt. Die größte Abweichung tritt bei der Probe Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA) (Probe Nr. 1) auf.

Liegt der Messwert der Feinwaage nach der TGA niedriger als die Messwerte der TGA im Thermogramm, könnte dies durch einen unbemerkten Verlust von Probenmaterial beim Transport von der Thermowaage zur Feinwaage erklärt werden. Fällt der Messwert der Feinwaage hingegen höher aus als der Wert der TGA, kann auch ein Bruchstück des Probenlöffels ungewollt den Wert verändert haben.

8.3.2 Vergleich zwischen den Mineralgehalten der reduzierten bzw. oxidierten Proben der Hauptstudie mit den aufbereiteten Rohproben und den Proben der Vorstudie mittels Röntgenpulverdiffraktometrie

Tab. 0-11 im Anhang zeigt eine Synopse der quantifizierten Mineralphasengehalte (RIR-Methode) von Magnetiterz, Afrika (DH); Magnetiterz, Thạch Khê (SGA); Magnetiterz, Maphopha (RSA); Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK); Hämatiterz, Baffinland (SGA); Hämatiterz, Sishen (TK); Roter Glaskopf, Toulkine (IMI); MIOX ME400, Waldenstein (KMI); Hämatiterz, Norwegen (DH); Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA); Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA); Ilmeniterz, Capel (IFK) (Kornfraktion 125 bis 250 μm) mittels der XRD (40 kV Röhrenspannung, 30 mA Röhrenstrom, CuK_α -Strahlung 1,5418 Å) nach dem Erhitzen auf 900 °C in der Thermowaage und 0,0 bis 14,5 Red.-Ox.-Zyklen.

Magnetiterz, Maphopha (RSA) in Tab. 8-5 durchlief vier verschiedene Versuche mit 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der Thermowaage. Ggü. der Probe vor der Einbringung in die Thermowaage (Probe Nr. 0) mit Gehalten von 78 Gew.-% Magnetit und 22 Gew.-% Ilmenit liegt diese bereits nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen (Probe Nr. 1) stark verändert vor: Die ursprünglich vorhandenen Minerale hatten bereits in der Vorstudie nach dem Erhitzen auf 1000 °C nicht mehr vorgelegen (s. Tab. 7-4). Ilmenit wurde bei keinem der genannten vier Versuche erneut gemessen. Magnetit (12 Gew.-%) tritt nur einmal noch nach einem Red.-Ox.-Zyklus (Probe Nr. 2) auf. Hämatit (58 bzw. 65 Gew.-%) als sauerstoffreichere Phase dominiert verglichen mit Magnetit bei der Oxidation (bei 1,0 und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen, Probe Nr. 2 und 3). Ilmenit wandelt sich dabei in Pseudobrookit und Rutil um. Pseudobrookit ist bei 0,5, 1,0 und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen mit zunehmender Tendenz von 10, 14 bis 30 Gew.-% nachweisbar (Proben Nr. 1, 2 und 3) nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen hingegen nicht mehr. Rutil kann bereits bei 0,5 Red.-Ox.-Zyklen gemessen werden und besteht bis 14,5 Red.-Ox.-Zyklen weiter. Die Umwandlung in Rutil ist irreversibel. Bei länger anhaltenden Reduktionsbedingungen, wie bspw. im Versuch mit 0,5 Red.-Ox.-Zyklen kann die Reduktion soweit gehen, dass elementares Eisen (16 Gew.-%) und Cohenit (69 Gew.-%) entstehen. Wird hiernach wieder oxidiert, entwickelt sich Hämatit zur Hauptmineralphase, der Kohlenstoff aus dem Cohenit geht wieder in die Gasphase und wird mit dem Gasstrom aus der Thermowaage transportiert. Bei Reduktionen, bei denen keine Kohlenstoffabscheidung stattfindet, ist die Hauptphase Eisen (65 Gew.-%), auch Wüstit kann auftreten (25 Gew.-%).

Probe Nr.	Probenbezeichnung	Anzahl der Red.-Ox.-Zyklen	Finaler Red.-Ox.-Zyklus endet mit	Mineralbestand							
				Eisen (Gew.-%)	Magnetit (Gew.-%)	Hämatit (Gew.-%)	Wüstit (Gew.-%)	Cohenit (Gew.-%)	Ilmenit (Gew.-%)	Pseudobrookit (Gew.-%)	Rutil (Gew.-%)
0		–	–	78	–	–	–	–	22	–	–
1		0,5	Reduktion	16	–	–	–	69	–	10	5
2	Magnetiterz,	1,0	Oxidation	–	12	58	–	–	–	14	16
3	Maphopha (RSA)	5,0	Oxidation	–	–	65	–	–	–	30	5
4		14,5	Reduktion	65	–	–	25	–	–	–	10

Legende:

Eisen: Fe, Magnetit: Fe₃O₄, Hämatit: Fe₂O₃, Wüstit: Fe_{1-x}O, Cohenit: Fe₃C, Ilmenit: FeTiO₃,

Pseudobrookit: Fe₂TiO₅, Rutil: TiO₂

Tab. 8-5 Quantifizierte Mineralphasengehalte (RIR-Methode) von Magnetiterz, Maphopha (RSA) (Kornfraktion 125 bis 250 µm) mittels XRD (40 kV Röhrenspannung, 30 mA Röhrenstrom, CuK_α-Strahlung 1,5418 Å) nach dem Erhitzen auf 900 °C und 0,5 bis 14,5 Red.-Ox.-Zyklen (Probe Nr. 1 bis 4). Ob der finale Red.-Ox.-Zyklus mit einer Oxidation oder einer Reduktion endet, ist kenntlich gemacht. Die Probe Nr. 0 legt den Mineralbestand der Probe vor der Einbringung in die Thermowaage dar (40 kV Röhrenspannung, 40 mA Röhrenstrom, CuK_α-Strahlung 1,5418 Å). Grau hinterlegt sind Minerale, die CLC-aktive Komponenten enthalten.

Magnetiterz, Thạch Khê (SGA) in Tab. 8-6 durchlief insgesamt sechs Versuche mit 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der Thermowaage. Ggü. der Probe vor der Einbringung in die Thermowaage (Probe Nr. 0) mit Gehalten von 84 Gew.-% Magnetit und 16 Gew.-% Dolomit liegt die Probe bereits nach 0,0 Red.-Ox.-Zyklen (Probe Nr. 1) verändert vor: Magnetit (33 Gew.-%) ist zwar weiterhin vorhanden, jedoch ist nun die Hauptmineralphase Hämatit (64 Gew.-%). Dolomit ist nicht mehr nachweisbar, hingegen dessen Zerfallsprodukt Periklas (3 Gew.-%). Dies entspricht nur bedingt dem Ergebnis der Vorstudie (s. Tab. 7-4), das einen höheren Hämatit- und einen niedrigeren Magnetitgehalt zeigte. Zudem war der gemessene Gehalt an Periklas mit 9 Gew.-% höher und auch Calciumoxid als weiteres Zerfallsprodukt von Dolomit nachweisbar. Magnetit tritt immer erst dann erneut auf, wenn der finale Red.-Ox.-Zyklus mit einer Oxidation endet (bei 1,0 und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen, Proben Nr. 4 und 5). Hämatit ist hingegen die Hauptphase nach der Oxidation mit Gehalten bis zu 82 Gew.-%. Abhängig von den gewählten Reduktionsdauern können neben Eisen und Wüstit (Proben Nr. 2, 3 und 6), auch Cohenit (Proben Nr. 2 und 3) und schließlich Graphit (Probe Nr. 2) auftreten, wenn diese sehr lang gewählt wurde. Periklas liegt in allen Proben (Proben Nr. 1 bis 6) vor.

Probe Nr.	Probenbezeichnung	Anzahl der Red.-Ox.-Zyklen	Finaler Red.-Ox.-Zyklus endet mit	Mineralbestand							
				Eisen (Gew.-%)	Magnetit (Gew.-%)	Hämatit (Gew.-%)	Wüstit (Gew.-%)	Cohenit (Gew.-%)	Graphit (Gew.-%)	Dolomit (Gew.-%)	Periklas (Gew.-%)
0		–	–	84	–	–	–	–	–	16	–
1		0,0	Oxidation	–	33	64	–	–	–	–	3
2	Magnetiterz, Thạch Khê (SGA)	0,5	Reduktion	7	–	–	2	55	32	–	4
3		0,5	Reduktion	29	–	–	28	36	–	–	7
4		1,0	Oxidation	–	29	68	–	–	–	–	3
5		5,0	Oxidation	–	16	82	–	–	–	–	2
6		14,5	Reduktion	38	–	–	54	–	–	–	8

Legende:

Eisen: Fe, Magnetit: Fe₃O₄, Hämatit: Fe₂O₃, Wüstit: Fe_{1-x}O, Cohenit: Fe₃C, Graphit: C, Dolomit: CaMg(CO₃)₂, Periklas: MgO

Tab. 8-6 Quantifizierte Mineralphasengehalte (RIR-Methode) von Magnetiterz, Thạch Khê (SGA) (Kornfraktion 125 bis 250 µm) mittels XRD (40 kV Röhrenspannung, 30 mA Röhrenstrom, CuK_α-Strahlung 1,5418 Å) nach dem Erhitzen auf 900 °C und 0,0 bis 14,5 Red.-Ox.-Zyklen (Proben Nr. 1 bis 6). Ob der finale Red.-Ox.-Zyklus mit einer Oxidation oder einer Reduktion endet, ist kenntlich gemacht. Die Probe Nr. 0 legt den Mineralbestand der Probe vor der Einbringung in die Thermowaage dar (40 kV Röhrenspannung, 40 mA Röhrenstrom, CuK_α-Strahlung 1,5418 Å). Grau hinterlegt sind Minerale, die CLC-aktive Komponenten enthalten.

Magnetiterz, Afrika (DH) in Tab. 8-7 durchlief sechs verschiedene Versuche mit 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der Thermowaage. Ggü. der Probe vor der Einbringung in die Thermowaage (Probe Nr. 0) mit Gehalten von 93 Gew.-% Magnetit und 7 Gew.-% Quarz (korrigiert) liegt diese bereits nach 0,0 Red.-Ox.-Zyklen (Probe Nr. 1) verändert vor: Das ursprünglich vorhandene Hauptmineral Magnetit hatte bereits in der Vorstudie nach dem Erhitzen auf 1000 °C

mit niedrigen Werten (17 Gew.-%) vorgelegen (s. Tab. 7-4), stattdessen aber sehr viel Hämatit (76 Gew.-%). Bei 0,0 Red.-Ox.-Zyklen (Probe Nr. 1) ist zwar weiterhin sehr viel Magnetit vorhanden (48 Gew.-%), aber mit 45 Gew.-% auch sehr viel Hämatit. Bei relativ kurzen Red.-Ox.-Zyklen, wie bei Probe Nr. 4, mit einer Oxidation am Ende des finalen Red.-Ox.-Zyklus, liegt weiterhin neben Hämatit (57 Gew.-%), Magnetit (35 Gew.-%) vor. Sind die Red.-Ox.-Zyklen jedoch länger (Probe Nr. 5), fällt der Magnetitwert deutlich ab (12 Gew.-%), der Hämatitwert ist hingegen sehr hoch (81 Gew.-%) und damit auch der O₂-Gehalt des Sauerstoffträgers. Endet der finale Red.-Ox.-Zyklus mit einer Reduktion, dominiert Wüstit mit 56 bzw. 83 Gew.-% (Proben Nr. 2 und 6). Magnetit kann auch nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen noch vorliegen. Längere Red.-Ox.-Zykluszeiten scheinen das Entstehen von Eisen zu begünstigen (Probe Nr. 2). Reaktionen mit Quarz wurden mittels der XRD nicht nachgewiesen.

Probe Nr.	Probenbezeichnung	Anzahl der Red.-Ox.-Zyklen	Finaler Red.-Ox.-Zyklus endet mit	Mineralbestand				
				Eisen (Gew.-%)	Magnetit (Gew.-%)	Hämatit (Gew.-%)	Wüstit (Gew.-%)	Quarz (Gew.-%)
0		–	–	–	93	–	–	7 ⁽¹⁾ / 20 ⁽²⁾
1		0,0	Oxidation	–	48	45	–	7 ⁽¹⁾ / 12 ⁽²⁾
2		0,5	Reduktion	12	25	–	56	7 ⁽¹⁾ / 26 ⁽²⁾
3	Magnetiterz,	1,0	Oxidation	–	46	46	–	8
4	Afrika (DH)	5,0	Oxidation	–	35	57	–	8
5		5,0	Oxidation	–	12	81	–	7
6		14,5	Reduktion	–	8	–	83	9

Legende:
Eisen: Fe, Magnetit: Fe₃O₄, Hämatit: Fe₂O₃, Wüstit: Fe_{1-x}O, Quarz: SiO₂

Tab. 8-7 Quantifizierte Mineralphasengehalte (RIR-Methode) von Magnetiterz, Afrika (DH) (Kornfraktion 125 bis 250 µm) mittels XRD (40 kV Röhrenspannung, 30 mA Röhrenstrom, CuK_α-Strahlung 1,5418 Å) nach dem Erhitzen auf 900 °C und 0,0 bis 14,5 Red.-Ox.-Zyklen (Proben Nr. 1 bis 7). Ob der finale Red.-Ox.-Zyklus mit einer Oxidation oder einer Reduktion endet, ist kenntlich gemacht. Die Probe Nr. 0 legt den Mineralbestand der Probe vor der Einbringung in die Thermowaage dar (40 kV Röhrenspannung, 40 mA Röhrenstrom, CuK_α-Strahlung 1,5418 Å). Grau hinterlegt sind Minerale, die CLC-aktive Komponenten enthalten. ⁽¹⁾ bezeichnet Werte, die aufgrund von Mikroabsorptionseffekten korrigiert wurden, ⁽²⁾ zum Vergleich die noch unkorrigierten und hier nicht verwendeten Quarzgehalte.

Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK) in Tab. 8-8 durchlief fünf verschiedene Versuche mit 0,0, 0,5, 1,0 und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen in der Thermowaage. Ggü. der Probe vor der Einbringung in die Thermowaage (Probe Nr. 0) mit Gehalten von 86 Gew.-% Magnetit, 7 Gew.-% Hämatit und 7 Gew.-% Quarz (korrigiert) liegt diese bereits nach 0,0 Red.-Ox.-Zyklen (Probe Nr. 1) verändert vor: Die ursprünglich vorhandenen Minerale hatten in der Vorstudie nach dem Erhitzen auf 1000 °C weiterhin vorgelegen (s. Tab. 7-4), allerdings in anderer Häufigkeit (17 Gew.-% Magnetit, 77 Gew.-% Hämatit und 6 Gew.-% Quarz). Es war nun mit 70 Gew.-% sehr viel Hämatit vorhanden,

Magnetit war auf einen Gehalt von 17 Gew.-% zurückgegangen. Dies zeigt auch ansatzweise die Oxidation bei 900 °C (Probe Nr. 1). Der Hämatitgehalt (46 Gew.-%) ist bereits etwas höher als der Magnetitgehalt (45 Gew.-%). Der Quarzgehalt bleibt bei allen Versuchen durchgehend nachweisbar zwischen 7 (korrigiert) und 10 Gew.-% (Proben Nr. 1 bis 5), Reaktionen mit Quarz wurden nicht nachgewiesen. Auch der Magnetitgehalt, der je nach Probe zwischen 35 und 56 Gew.-% liegt, ist in allen Proben nachweisbar. Magnetit tritt dabei stets mit höheren Werten auf, wenn der finale Red.-Ox.-Zyklus mit einer Reduktion endete (bei 0,5 Red.-Ox.-Zyklen, Proben Nr. 2 und 3), dicht gefolgt von Wüstit mit 33 und 47 Gew.-%. Geringe Fe-Gehalte zwischen 1 und 3 Gew.-% konnten bei den zuletzt reduzierten Proben ebenso gemessen werden. Hämatit dominiert nach Oxidation als letztem Schritt mit Werten von 49 und 58 Gew.-% (Proben Nr. 4 und 5) deutlich ggü. Magnetit.

Probe Nr.	Probenbezeichnung	Anzahl der Red.-Ox.-Zyklen	Finaler Red.-Ox.-Zyklus endet mit	Mineralbestand				
				Eisen (Gew.-%)	Magnetit (Gew.-%)	Hämatit (Gew.-%)	Wüstit (Gew.-%)	Quarz (Gew.-%)
0		–	–	–	86	7	–	7 ⁽¹⁾ / 23 ⁽²⁾
1		0,0	Oxidation	–	45	46	–	9
2	Magnetiterz,	0,5	Reduktion	1	56	–	33	10
3	Guelb el Rhein (TK)	0,5	Reduktion	3	44	–	47	7 ⁽¹⁾ / 14 ⁽²⁾
4		1,0	Oxidation	–	44	49	–	7
5		5,0	Oxidation	–	35	58	–	7

Legende:

Eisen: Fe, Magnetit: Fe₃O₄, Hämatit: Fe₂O₃, Wüstit: Fe_{1-x}O, Quarz: SiO₂

Tab. 8-8 Quantifizierte Mineralphasengehalte (RIR-Methode) von Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK) (Kornfraktion 125 bis 250 µm) mittels XRD (40 kV Röhrenspannung, 30 mA Röhrenstrom, CuK_α-Strahlung 1,5418 Å) nach dem Erhitzen auf 900 °C und 0,0 bis 5,0 Red.-Ox.-Zyklen (Proben Nr. 1 bis 5). Ob der finale Red.-Ox.-Zyklus mit einer Oxidation oder einer Reduktion endet, ist kenntlich gemacht. Die Probe Nr. 0 legt den Mineralbestand der Probe vor der Einbringung in die Thermowaage dar (40 kV Röhrenspannung, 40 mA Röhrenstrom, CuK_α-Strahlung 1,5418 Å). Grau hinterlegt sind Minerale, die CLC-aktive Komponenten enthalten. ⁽¹⁾ bezeichnet Werte, die aufgrund von Mikroabsorptionseffekten bei Quarz korrigiert wurden, ⁽²⁾ zum Vergleich die noch unkorrigierten und hier nicht verwendeten Quarzgehalte.

Hämatiterz, Baffinland (SGA) in Tab. 8-9 durchlief sechs verschiedene Versuche mit 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der Thermowaage. Ggü. der Probe vor der Einbringung in die Thermowaage (Probe Nr. 0) mit Gehalten von 98 Gew.-% Hämatit und 2 Gew.-% Quarz (korrigiert) liegt bei 0,0 Red.-Ox.-Zyklen (Probe Nr. 1) keine signifikante Veränderung vor, so ist Hämatit mit 98 Gew.-% weiterhin Hauptphase, Quarz mit 2 Gew.-% (korrigiert) weiter vorhanden. Dies verhält sich in der Vorstudie nach dem Erhitzen auf 1000 °C analog, bei der die Gehalte von Hämatit mit 98 Gew.-% und Quarz mit 2 Gew.-% (korrigiert) identisch gewichtet sind (s. Tab. 7-5). Bei einer Reduktion von normaler Zeitdauer (0,5 Red.-Ox.-Zyklen) wird der Hämatit durch Magnetit (63 Gew.-%) und Wüstit (35 Gew.-%) ersetzt (Probe Nr. 2). Dauert die Reduktion länger,

entstehen Eisen (19 Gew.-%), Wüstit (52 Gew.-%) und Kohlenstoff reagiert mit Eisen zu Cohenit (28 Gew.-%) (Probe Nr. 3), Magnetit verschwindet hingegen. Endet der finale Red.-Ox.-Zyklus mit einer Oxidation (Proben Nr. 4 und 5) dominiert Hämatit (89 bzw. 98 Gew.-%), Magnetit kann vorhanden sein (9 Gew.-% bei Probe Nr. 4). Nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen liegen Wüstit (95 Gew.-%) und Eisen (3 Gew.-%) vor, der Quarzgehalt wurde aufgrund von Mikroabsorptionseffekten auf 2 Gew.-% festgelegt. Starke Schwankungen waren auch bei den unkorrigierten Quarzgehalten nicht zu beobachten gewesen, was gegen Reaktionen mit Quarz spricht.

Probe Nr.	Probenbezeichnung	Anzahl der Red.-Ox.-Zyklen	Finaler Red.-Ox.-Zyklus endet mit	Mineralbestand					
				Eisen (Gew.-%)	Magnetit (Gew.-%)	Hämatit (Gew.-%)	Wüstit (Gew.-%)	Cohenit (Gew.-%)	Quarz (Gew.-%)
0		–	–	–	–	98	–	–	2 ⁽¹⁾ / 8 ⁽²⁾
1		0,0	Oxidation	–	–	98	–	–	2 ⁽¹⁾ / 11 ⁽²⁾
2		0,5	Reduktion	–	63	–	35	–	2 ⁽¹⁾ / 9 ⁽²⁾
3	Hämatiterz,	0,5	Reduktion	19	–	–	52	28	2 ⁽¹⁾ / 12 ⁽²⁾
4	Baffinland (SGA)	1,0	Oxidation	–	9	89	–	–	2 ⁽¹⁾ / 7 ⁽²⁾
5		5,0	Oxidation	–	–	98	–	–	2 ⁽¹⁾ / 8 ⁽²⁾
6		14,5	Reduktion	3	–	–	95	–	2 ⁽¹⁾ / 13 ⁽²⁾

Legende:
Eisen: Fe, Magnetit: Fe₃O₄, Hämatit: Fe₂O₃, Wüstit: Fe_{1-x}O, Cohenit: Fe₃C, Quarz: SiO₂

Tab. 8-9 Quantifizierte Mineralphasengehalte (RIR-Methode) von Hämatiterz, Baffinland (SGA) (Kornfraktion 125 bis 250 µm) mittels XRD (40 kV Röhrenspannung, 30 mA Röhrenstrom, CuK_α-Strahlung 1,5418 Å) nach dem Erhitzen auf 900 °C und 0,0 bis 14,5 Red.-Ox.-Zyklen (Proben Nr. 1 bis 6). Ob der finale Red.-Ox.-Zyklus mit einer Oxidation oder einer Reduktion endet, ist kenntlich gemacht. Die Probe Nr. 0 legt den Mineralbestand der Probe vor der Einbringung in die Thermowaage dar (40 kV Röhrenspannung, 40 mA Röhrenstrom, CuK_α-Strahlung 1,5418 Å). Grau hinterlegt sind Minerale, die CLC-aktive Komponenten enthalten. ⁽¹⁾ bezeichnet Werte, die aufgrund von Mikroabsorptionseffekten bei Quarz korrigiert wurden, ⁽²⁾ zum Vergleich die noch unkorrigierten und hier nicht verwendeten Quarzgehalte.

Hämatiterz, Sishen (TK) in Tab. 8-10 durchlief sechs verschiedene Versuche mit 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der Thermowaage. Ggü. der Probe vor der Einbringung in die Thermowaage mit Gehalten von 93 Gew.-% Hämatit und 7 Gew.-% Quarz (Probe Nr. 0) liegt bei 0,0 Red.-Ox.-Zyklen (Probe Nr. 1) keine signifikante Veränderung vor. Dies verhält sich in der Vorstudie nach dem Erhitzen auf 1000 °C analog (s. Tab. 7-5). Bei einer Reduktion von normaler Zeitdauer (0,5 Red.-Ox.-Zyklen) wird der Hämatit durch Eisen (14 Gew.-%) und Wüstit (79 Gew.-%) ersetzt (Probe Nr. 2). Dauert die Reduktion länger, entstehen Eisen (22 Gew.-%), Wüstit (13 Gew.-%), Cohenit (34 Gew.-%) und Graphit (26 Gew.-%) (Probe Nr. 3), Hämatit verschwindet hingegen. Endet der finale Red.-Ox.-Zyklus mit einer Oxidation (Proben Nr. 4 und 5) dominiert wieder Hämatit (92 Gew.-%). Magnetit war nach 5,0 Red.-Ox.-Zyklen erstmalig bei dieser Probe nachweisbar (3 Gew.-%). Nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen (Probe Nr. 6) mit einer Reduktion am Ende, lag mit 93 Gew.-% sehr viel Wüstit vor. Die Quarzgehalte lagen bei allen Versuchen stabil zwischen

5 und 8 Gew.-%, was Reaktionen von Quarz mit anderen Komponenten weitestgehend ausschließt.

Probe Nr.	Probenbezeichnung	Anzahl der Red.-Ox.-Zyklen	Finaler Red.-Ox.-Zyklus endet mit	Mineralbestand						
				Eisen (Gew.-%)	Magnetit (Gew.-%)	Hämatit (Gew.-%)	Wüstit (Gew.-%)	Cohenit (Gew.-%)	Graphit (Gew.-%)	Quarz (Gew.-%)
0		–	–	–	–	97	–	–	–	3
1		0,0	Oxidation	–	–	94	–	–	–	6
2		0,5	Reduktion	14	–	–	79	–	–	7
3	Hämatiterz,	0,5	Reduktion	22	–	–	13	34	26	5
4	Sishen (TK)	1,0	Oxidation	–	–	92	–	–	–	8
5		5,0	Oxidation	–	3	92	–	–	–	5
6		14,5	Reduktion	–	–	–	93	–	–	7

Legende:

Eisen: Fe, Magnetit: Fe₃O₄, Hämatit: Fe₂O₃, Wüstit: Fe_{1-x}O, Cohenit: Fe₃C, Graphit: C, Quarz: SiO₂

Tab. 8-10 Quantifizierte Mineralphasengehalte (RIR-Methode) von Hämatiterz, Sishen (TK) (Kornfraktion 125 bis 250 µm) mittels XRD (40 kV Röhrenspannung, 30 mA Röhrenstrom, CuK_α-Strahlung 1,5418 Å) nach dem Erhitzen auf 900 °C und 0,0 bis 14,5 Red.-Ox.-Zyklen (Proben Nr. 1 bis 6). Ob der finale Red.-Ox.-Zyklus mit einer Oxidation oder einer Reduktion endet, ist kenntlich gemacht. Die Probe Nr. 0 legt den Mineralbestand der Probe vor der Einbringung in die Thermowaage dar (40 kV Röhrenspannung, 40 mA Röhrenstrom, CuK_α-Strahlung 1,5418 Å). Grau hinterlegt sind Minerale, die CLC-aktive Komponenten enthalten.

Probe Nr.	Probenbezeichnung	Anzahl der Red.-Ox.-Zyklen	Finaler Red.-Ox.-Zyklus endet mit	Mineralbestand								
				Eisen (Gew.-%)	Magnetit (Gew.-%)	Hämatit (Gew.-%)	Wüstit (Gew.-%)	Cohenit (Gew.-%)	Graphit (Gew.-%)	Quarz (Gew.-%)	Calcit (Gew.-%)	Dolomit (Gew.-%)
0		–	–	–	–	83	–	–	–	5	10	2
1		0,5	Reduktion	2	–	–	19	59	20	–	–	–
2	Roter Glaskopf,	1,0	Oxidation	–	50	43	–	–	–	7	–	–
3	Toulkine (IMI)	5,0	Oxidation	–	39	56	–	–	–	5	–	–
4		14,5	Reduktion	6	13	–	81	–	–	–	–	–

Legende:

Eisen: Fe, Magnetit: Fe₃O₄, Hämatit: Fe₂O₃, Wüstit: Fe_{1-x}O, Cohenit: Fe₃C, Graphit: C, Quarz: SiO₂, Calcit: CaCO₃, Dolomit: CaMg(CO₃)₂

Tab. 8-11 Quantifizierte Mineralphasengehalte (RIR-Methode) von Roter Glaskopf, Toulkine (IMI) (Kornfraktion 125 bis 250 µm) mittels XRD (40 kV Röhrenspannung, 30 mA Röhrenstrom, CuK_α-Strahlung 1,5418 Å) nach dem Erhitzen auf 900 °C und 0,5 bis 14,5 Red.-Ox.-Zyklen (Proben Nr. 1 bis 4). Ob der finale Red.-Ox.-Zyklus mit einer Oxidation oder einer Reduktion endet, ist kenntlich gemacht. Die Probe Nr. 0 legt den Mineralbestand der Probe vor der Einbringung in die Thermowaage dar (40 kV Röhrenspannung, 40 mA Röhrenstrom, CuK_α-Strahlung 1,5418 Å). Grau hinterlegt sind Minerale, die CLC-aktive Komponenten enthalten.

Roter Glaskopf, Toulkine (IMI) in Tab. 8-11 durchlief vier verschiedene Versuche mit 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der Thermowaage. Der ursprünglich vorhandene Hämatit (84 Gew.-%) (Probe Nr. 0) war in der Vorstudie nach dem Erhitzen auf 1000 °C stabil geblieben (s. Tab. 7-5), Calcit und Dolomit in Form des Zerfallsprodukts Calciumoxid nachweisbar. Ggü. der Probe vor der Einbringung in die Thermowaage (Probe Nr. 0) liegt bei 0,5 Red.-Ox.-Zyklen (Probe Nr. 1) bereits eine deutliche Veränderung vor: Hämatit ist nicht mehr die Hauptphase. An dessen

Stelle sind Cohenit (59 Gew.-%), Wüstit (19 Gew.-%) und Eisen (2 Gew.-%) getreten. Quarz ist in zwei Proben (Proben Nr. 2 und 3) vorhanden, Calcit und Dolomit hingegen sind in keiner mehr, auch nicht durch ihre Zerfallsprodukte, nachweisbar. Endet der finale Red.-Ox.-Zyklus mit einer Oxidation (Proben Nr. 2 und 3), dominieren Magnetit (50 Gew.-% bei Probe Nr. 2) und Hämatit (56 Gew.-% bei Probe Nr. 3). Nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen (Probe Nr. 4) mit einer Reduktion am Ende, lagen Eisen (6 Gew.-%), Magnetit (13 Gew.-%) und als Hauptphase Wüstit (81 Gew.-%) vor.

Probe Nr.	Probenbezeichnung	Anzahl der Red.-Ox.-Zyklen	Finaler Red.-Ox.-Zyklus endet mit	Mineralbestand						
				Eisen (Gew.-%)	Magnetit (Gew.-%)	Hämatit (Gew.-%)	Wüstit (Gew.-%)	Cohenit (Gew.-%)	Quarz (Gew.-%)	Calcit (Gew.-%)
0		–	–	–	–	96	–	–	2 ⁽¹⁾ / 7 ⁽²⁾	2
1		0,0	Oxidation	–	–	98	–	–	2 ⁽¹⁾ / 7 ⁽²⁾	–
2		0,5	Reduktion	2	30	–	66	–	2 ⁽¹⁾ / 9 ⁽²⁾	–
3	MIOX ME 400,	0,5	Reduktion	74	–	–	15	9	2 ⁽¹⁾ / 10 ⁽²⁾	–
4	Waldenstein (KMI)	0,5	Reduktion	98	–	–	–	–	2 ⁽¹⁾ / 11 ⁽²⁾	–
5		1,0	Oxidation	–	–	98	–	–	2 ⁽¹⁾ / 7 ⁽²⁾	–
6		5,0	Oxidation	–	–	97	–	–	3	–
7		14,5	Reduktion	25	–	–	73	–	2 ⁽¹⁾ / 7 ⁽²⁾	–

Legende:
Eisen: Fe, Magnetit: Fe₃O₄, Hämatit: Fe₂O₃, Wüstit: Fe_{1-x}O, Cohenit: Fe₃C, Quarz: SiO₂, Calcit: CaCO₃

Tab. 8-12 Quantifizierte Mineralphasengehalte (RIR-Methode) von MIOX ME400, Waldenstein (KMI) (Kornfraktion 125 bis 250 µm) mittels XRD (40 kV Röhrenspannung, 30 mA Röhrenstrom, CuK_α-Strahlung 1,5418 Å) nach dem Erhitzen auf 900 °C und 0,0 bis 14,5 Red.-Ox.-Zyklen (Proben Nr. 1 bis 7). Ob der finale Red.-Ox.-Zyklus mit einer Oxidation oder einer Reduktion endet, ist kenntlich gemacht. Die Probe Nr. 0 legt den Mineralbestand der Probe vor der Einbringung in die Thermowaage dar (40 kV Röhrenspannung, 40 mA Röhrenstrom, CuK_α-Strahlung 1,5418 Å). Grau hinterlegt sind Minerale, die CLC-aktive Komponenten enthalten. ⁽¹⁾ bezeichnet Werte, die aufgrund von Mikroabsorbtionseffekten bei Quarz korrigiert wurden, ⁽²⁾ die noch unkorrigierten Werte.

MIOX ME400, Waldenstein (KMI) in Tab. 8-12 durchlief sieben verschiedene Versuche mit 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der Thermowaage. Der ursprünglich vorhandene Hämatit (96 Gew.-%) (Probe Nr. 0) war in der Vorstudie nach dem Erhitzen auf 1000 °C (s. Tab. 7-5) und bei Probe Nr. 1 als solcher erhalten geblieben, wie auch Quarz, der sich in allen Proben wiederfand, aber nicht mit anderen Komponenten zu reagieren schien. Calcit, der mit 2 Gew.-% bei Probe Nr. 0 gemessen werden konnte, hatte sich in der Vorstudie noch über sein Zerfallsprodukt Calciumoxid (1 Gew.-%) nachweisen lassen, in den Proben der Hauptstudie hingegen nicht. Endet der finale Red.-Ox.-Zyklus mit einer Reduktion (Proben Nr. 2, 3 und 4), wobei die Dauer der Reduktion bei Probe Nr. 2 kürzer war, als bei 3 und 4, die ähnlich lange reduziert wurden, wobei 4 jedoch nach dem Ende der Reduktion weiter unter Stickstoffatmosphäre bei 900 °C gehalten wurde, so wird eine Abfolge erkennbar: Bei Probe Nr. 2 liegen 30 Gew.-% Magnetit, mit 66 Gew.-% sehr viel Wüstit und 2 Gew.-% Eisen vor, bei Probe Nr. 3 mit 74 Gew.-% sehr viel Eisen,

15 Gew.-% Wüstit und 9 Gew.-% Cohenit und bei Probe Nr. 4 neben 2 Gew.-% Quarz (korrigiert) nur noch Eisen (98 Gew.-%). Nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mit einer Reduktion am Ende lagen Wüstit (73 Gew.-%) und Eisen (25 Gew.-%) vor. Bei Oxidation als letztem Schritt eines Red.-Ox.-Zyklus dominiert Hämatit (97 bis 98 Gew.-%).

Hämatiterz, Norwegen (DH) in Tab. 8-13 durchlief sechs verschiedene Versuche mit 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der Thermowaage. Der ursprünglich vorhandene Hämatit (81 Gew.-%) (Probe Nr. 0) war in der Vorstudie nach dem Erhitzen auf 1000 °C und bei Probe Nr. 1 stabil geblieben (s. Tab. 7-5), wie auch Quarz, der sich in allen Proben mit Gehalten zwischen 6 und 11 Gew.-% wiederfindet und nicht am Reaktionsgeschehen teilzunehmen schien. Magnetit war hingegen nicht mehr messbar, wie auch Biotit, der bei den verwendeten Temperaturen in entwässerter Form vorliegen müsste. Ggü. der Probe vor der Einbringung in die Thermowaage (Probe Nr. 0) liegen nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen (Probe Nr. 2) jedoch Veränderungen vor: Hämatit ist nicht mehr nachweisbar. An dessen Stelle sind Eisen (39 Gew.-%), Wüstit (15 Gew.-%) und Cohenit (25 Gew.-%) getreten. Graphit liegt ebenso vor (10 Gew.-%). Endet der finale Red.-Ox.-Zyklus mit einer Oxidation (Proben Nr. 3, 4 und 5), dominiert Hämatit (92 bis 94 Gew.-%). Nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen (Probe Nr. 6) mit einer Reduktion am Ende, lagen Eisen (18 Gew.-%) und als Hauptphase Wüstit (73 Gew.-%) vor.

Probe Nr.	Probenbezeichnung	Anzahl der Red.-Ox.-Zyklen	Finaler Red.-Ox.-Zyklus endet mit	Mineralbestand							
				Eisen (Gew.-%)	Magnetit (Gew.-%)	Hämatit (Gew.-%)	Wüstit (Gew.-%)	Cohenit (Gew.-%)	Graphit (Gew.-%)	Quarz (Gew.-%)	Biotit (Gew.-%)
0		–	–	7	–	81	–	–	–	6	6
1		0,0	Oxidation	–	–	93	–	–	–	7	–
2		0,5	Reduktion	39	–	–	15	25	10	11	–
3	Hämatiterz, Norwegen (DH)	1,0	Oxidation	–	–	94	–	–	–	6	–
4		1,0	Oxidation	–	–	93	–	–	–	7	–
5		5,0	Oxidation	–	–	92	–	–	–	8	–
6		14,5	Reduktion	18	–	–	73	–	–	9	–

Legende:

Eisen: Fe, Magnetit: Fe₃O₄, Hämatit: Fe₂O₃, Wüstit: Fe_{1-x}O, Cohenit: Fe₃C, Graphit: C, Quarz: SiO₂, Biotit: K(Mg,Fe)₃(AlSi₃O₁₀)(OH,F)₂

Tab. 8-13 Quantifizierte Mineralphasengehalte (RIR-Methode) von Hämatiterz, Norwegen (DH) (Kornfraktion 125 bis 250 µm) mittels XRD (40 kV Röhrenspannung, 30 mA Röhrenstrom, CuK_α-Strahlung 1,5418 Å) nach dem Erhitzen auf 900 °C und 0,0 bis 14,5 Red.-Ox.-Zyklen (Proben Nr. 1 bis 6). Ob der finale Red.-Ox.-Zyklus mit einer Oxidation oder einer Reduktion endet, ist kenntlich gemacht. Die Probe Nr. 0 legt den Mineralbestand der Probe vor der Einbringung in die Thermowaage dar (40 kV Röhrenspannung, 40 mA Röhrenstrom, CuK_α-Strahlung 1,5418 Å). Grau hinterlegt sind Minerale, die CLC-aktive Komponenten enthalten.

Bändereisenerz, Bogatladladi (RSA) in Tab. 8-14 durchlief vier verschiedene Versuche mit 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der Thermowaage. Die Hauptphase in der aufbereiteten Rohprobe (Probe Nr. 0) ist Quarz (43 Gew.-%, korrigiert). Ursprünglich lagen zudem Magnetit (38 Gew.-%), Hämatit (19 Gew.-%) vor. In der Vorstudie nach dem Erhitzen auf 1000 °C war Magnetit nicht mehr nachweisbar, hingegen mit 57 Gew.-% sehr viel Hämatit (s. Tab. 7-6). Ggü. der Probe vor der Einbringung in die Thermowaage (Probe Nr. 0) ergaben sich nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen (Probe Nr. 1) jedoch Veränderungen: Hämatit und Magnetit wurden nicht mehr nachgewiesen. An deren Stelle waren Eisen (27 Gew.-%), Wüstit (8 Gew.-%) und Cohenit (22 Gew.-%) getreten. Endet der finale Red.-Ox.-Zyklus mit einer Oxidation (Proben Nr. 2 und 3), liegen wieder Hämatit (46 bzw. 57 Gew.-%) und im Falle von Probe Nr. 2 Magnetit (10 Gew.-%) vor. Nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen (Probe Nr. 4) mit einer Reduktion am Ende, wiederholt sich das Ergebnis von Probe Nr. 1 teilweise, wobei Eisen, Wüstit, wie auch Cohenit, vorlag, hingegen auch Fayalit, was zeigt, dass Quarz mit Eisen reagiert haben muss. Bei Probe Nr. 4 war eine Anpassung an den Quarzgehalt aus den Daten der Elementaranalyse nicht möglich, da es sich bei Fayalit ebenso um ein Silikatmineral handelt und eine Korrektur die Mineralphasengehalte unter Umständen noch weiter verfälscht hätte.

Probe Nr.	Probenbezeichnung	Anzahl der Red.-Ox.-Zyklen	Finaler Red.-Ox.-Zyklus endet mit	Mineralbestand						
				Eisen (Gew.-%)	Magnetit (Gew.-%)	Hämatit (Gew.-%)	Wüstit (Gew.-%)	Cohenit (Gew.-%)	Fayalit (Gew.-%)	Quarz (Gew.-%)
0		–	–	–	38	19	–	–	–	43 ⁽¹⁾ / 76 ⁽²⁾
1		0,5	Reduktion	27	–	–	8	22	–	45 ⁽¹⁾ / 80 ⁽²⁾
2	Bändereisenerz,	1,0	Oxidation	–	10	46	–	–	–	43 ⁽¹⁾ / 69 ⁽²⁾
3	Bogatladladi (RSA)	5,0	Oxidation	–	–	57	–	–	–	43 ⁽¹⁾ / 70 ⁽²⁾
4		14,5	Reduktion	10	–	–	2	5	9	74

Legende:

Eisen: Fe, Magnetit: Fe₃O₄, Hämatit: Fe₂O₃, Wüstit: Fe_{1-x}O, Cohenit: Fe₃C, Fayalit: Fe₂SiO₄, Quarz: SiO₂

Tab. 8-14 Quantifizierte Mineralphasengehalte (RIR-Methode) von Bändereisenerz, Bogatladladi (RSA) (Kornfraktion 125 bis 250 µm) mittels XRD (40 kV Röhrenspannung, 30 mA Röhrenstrom, CuK_α-Strahlung 1,5418 Å) nach dem Erhitzen auf 900 °C und 0,5 bis 14,5 Red.-Ox.-Zyklen (Proben Nr. 1 bis 4). Ob der finale Red.-Ox.-Zyklus mit einer Oxidation oder einer Reduktion endet, ist kenntlich gemacht. Die Probe Nr. 0 legt den Mineralbestand der Probe vor der Einbringung in die Thermowaage dar (40 kV Röhrenspannung, 40 mA Röhrenstrom, CuK_α-Strahlung 1,5418 Å). Grau hinterlegt sind Minerale, die CLC-aktive Komponenten enthalten. ⁽¹⁾ bezeichnet Werte, die aufgrund von Mikroabsorptionseffekten bei Quarz korrigiert wurden, ⁽²⁾ zum Vergleich die noch unkorrigierten und hier nicht verwendeten Quarzgehalte.

Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA) in Tab. 8-15 durchlief vier verschiedene Versuche mit 0,0, 0,5 und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen in der Thermowaage. Die Hauptphase in der aufbereiteten Rohprobe (Probe Nr. 0) ist Goethit (49 Gew.-%), gefolgt von Quarz (20 Gew.-%, korrigiert), Calcit (13 Gew.-%), und Siderit (11 Gew.-%) und Chlorit (7 Gew.-%). In der Vorstudie nach dem Erhitzen auf 1000 °C waren nur Hämatit (74 Gew.-%), Quarz (20 Gew.-%, korrigiert) und Calciumoxid

(6 Gew.-%) gefunden worden, Chlorit war nicht mehr nachweisbar (s. Tab. 7-6). Dieses Ergebnis deckt sich mit Probe Nr. 1, wobei hier der Hämatitgehalt 76 Gew.-% und der Calciumoxidgehalt 4 Gew.-% betragen. Der Quarzgehalt ist auf einen Anteil von 20 Gew.-% korrigiert worden, wie bei allen Proben dieses oolithischen Eisenerzes. Bei Probe Nr. 2 konnte noch Restcalcit (6 Gew.-%) gemessen werden, der Hämatitgehalt lag bei 72 Gew.-%. Endet der finale Red.-Ox.-Zyklus mit einer Reduktion (Probe Nr. 3), werden Eisen (34 Gew.-%), Wüstit (36 Gew.-%), Calcit (4 Gew.-%), Calciumoxid (6 Gew.-%) und Quarz (20 Gew.-%, korrigiert) beobachtet. Nach 5 Red.-Ox.-Zyklen mit einer Oxidation am Ende (Probe Nr. 4) lagen Magnetit (20 Gew.-%), Hämatit (60 Gew.-%) und Quarz (20 Gew.-%, korrigiert) vor. Die Daten weisen auf keine Reaktionen mit Quarz hin.

Probe Nr.	Probenbezeichnung	Anzahl der Red.-Ox.-Zyklen	Finaler Red.-Ox.-Zyklus endet mit	Mineralbestand						Calcit (Gew.-%)	Calciumoxid (Gew.-%)	Quarz (Gew.-%)	Chlorit (Gew.-%)
				Eisen (Gew.-%)	Magnetit (Gew.-%)	Hämatit (Gew.-%)	Wüstit (Gew.-%)	Goethit (Gew.-%)	Siderit (Gew.-%)				
0		–	–	–	–	–	–	49	11	13	–	20 ⁽¹⁾ / 28 ⁽²⁾ 7	
1	Oolithisches	0,0	Oxidation	–	–	76	–	–	–	–	4	20 ⁽¹⁾ / 37 ⁽²⁾ –	
2	Eisenerz,	0,0	Oxidation	–	–	72	–	–	–	8	–	20 ⁽¹⁾ / 39 ⁽²⁾ –	
3	Haverlahwiese	0,5	Reduktion	34	–	–	36	–	–	4	6	20 ⁽¹⁾ / 28 ⁽²⁾ –	
4	(SGA)	5,0	Oxidation	–	20	60	–	–	–	–	–	20 ⁽¹⁾ / 36 ⁽²⁾ –	

Legende:

Eisen: Fe, Magnetit: Fe₃O₄, Hämatit: Fe₂O₃, Wüstit: Fe_{1-x}O, Goethit: α-FeOOH, Siderit: FeCO₃, Calcit: CaCO₃, Calciumoxid: CaO, Quarz: SiO₂, Chlorit: (Mg,Fe,Al)₆(Si,Al)₄O₁₀(OH)₈

Tab. 8-15 Quantifizierte Mineralphasengehalte (RIR-Methode) von Oolithisches Eisenerz (SGA) (Kornfraktion 125 bis 250 µm) mittels XRD (40 kV Röhrenspannung, 30 mA Röhrenstrom, CuK_α-Strahlung 1,5418 Å) nach dem Erhitzen auf 900 °C und 0,0 bis 5,0 Red.-Ox.-Zyklen (Proben Nr. 1 bis 4). Ob der finale Red.-Ox.-Zyklus mit einer Oxidation oder einer Reduktion endet, ist kenntlich gemacht. Die Probe Nr. 0 legt den Mineralbestand der Probe vor der Einbringung in die Thermowaage dar (40 kV Röhrenspannung, 40 mA Röhrenstrom, CuK_α-Strahlung 1,5418 Å). Grau hinterlegt sind Minerale, die CLC-aktive Komponenten enthalten. ⁽¹⁾ bezeichnet Werte, die aufgrund von Mikroabsorbitionseffekten bei Quarz korrigiert wurden, ⁽²⁾ zum Vergleich die noch unkorrigierten und hier nicht verwendeten Quarzgehalte.

Ilmeniterz, Capel (IFK) in Tab. 8-16 durchlief acht verschiedene Versuche mit 0,0, 0,5, 1,0, 2,5, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der Thermowaage. Der ursprünglich vorhandene Ilmenit (91 Gew.-%) (Probe Nr. 0) war in der Vorstudie nach dem Erhitzen auf 1000 °C nicht mehr nachweisbar gewesen, dafür war der Rutilanteil von 9 auf 28 Gew.-% deutlich gestiegen und Pseudobrookit (60 Gew.-%) und Hämatit (12 Gew.-%) dazugekommen (s. Tab. 7-7). Diese Tendenz setzt sich bei 0,0 Red.-Ox.-Zyklen mit einer Oxidation am Ende des Red.-Ox.-Zyklus fort (Probe Nr. 1): Der Hämatitgehalt steigt (18 Gew.-%), Rutil nimmt ebenso zu (29 Gew.-%), Magnetit (10 Gew.-%) kommt neu hinzu. Die Hauptmineralphase ist nun, wie auch in der Vorstudie, Pseudobrookit (35 Gew.-%), die ebenso neu hinzukommt. Bei einem weiteren Versuch, bei dem der finale Red.-Ox.-Zyklus mit einer Oxidation endet (Probe Nr. 4), waren die genannten Mineralphasen nur noch teilweise vorhanden. Der Gehalt an Pseudobrookit war geringer (25 Gew.-%) geworden, der Hämatitgehalt hatte zugenommen (25 Gew.-%), wie auch der Rutilgehalt (40 Gew.-%), Magnetit war

nicht mehr nachweisbar und Titanoxid (10 Gew.-%) war neu hinzugekommen. Bei den Proben Nr. 6 und 7, bei denen der finale Red.-Ox.-Zyklus ebenso mit einer Oxidation endete, zeigt sich ein vergleichbares Ergebnis; Rutil dominierte mit 44 bzw. 45 Gew.-% ebenso, Titanoxid war hingegen nicht mehr nachweisbar. Bei den Proben Nr. 2, 3, 5 und 8 endete der finale Red.-Ox.-Zyklus mit einer Reduktion. Bei relativ kurzer Reduktion, wie bei Probe Nr. 2 (0,5 Red.-Ox.-Zyklen), kann weiterhin Ilmenit (60 Gew.-%) vorliegen, bei deutlich längerer (Probe Nr. 3) hingegen Eisen (17 Gew.-%), Cohenit (38 Gew.-%), Pseudobrookit (13 Gew.-%), Rutil (11 Gew.-%) und Graphit (21 Gew.-%). Nach 2,5 Red.-Ox.-Zyklen der Probe Nr. 5, die mit einer sehr langen Reduktion endeten, waren die Hauptmineralphasen Graphit (37 Gew.-%) und Cohenit (34 Gew.-%), gefolgt von Rutil (9 Gew.-%), Eisen (8 Gew.-%), Titanoxid (7 Gew.-%) und Magnetit (5 Gew.-%). Nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen hatte sich sehr viel Eisen gebildet (35 Gew.-%), wie auch Cohenit (23 Gew.-%), Graphit (13 Gew.-%), Titanoxid (12 Gew.-%) und Rutil (11 Gew.-%). Quarz ist in einigen Proben in geringen Mengen (4 bzw. 8 Gew.-%) nachweisbar. Da die Elementaranalyse einen SiO_2 -Gehalt von nur 0,17 Gew.-% lieferte, ist auch hier von starken Mikroabsorbtionseffekten auszugehen. Es ist wahrscheinlich, dass es sich um Bruchstücke des Probenlöffels handelt, welche bei der Probenentnahme nach dem Versuch ungewollt in die Probe geraten sind und so die Messwerte verfälschten (vgl. Kap. 8.3.1).

Probe Nr.	Probenbezeichnung	Anzahl der Red.-Ox.-Zyklen	Finaler Red.-Ox.-Zyklus endet mit	Mineralbestand									
				Eisen (Gew.-%)	Magnetit (Gew.-%)	Hämatit (Gew.-%)	Cohenit (Gew.-%)	Ilmenit (Gew.-%)	Pseudobrookit (Gew.-%)	Titanoxid (Gew.-%)	Rutil (Gew.-%)	Graphit (Gew.-%)	Quarz (Gew.-%)
0		–	–	–	–	6	–	87	–	–	7	–	–
1		0,0	Oxidation	–	10	18	–	–	35	–	29	–	8
2		0,5	Reduktion	–	–	–	–	60	15	–	21	–	4
3		0,5	Reduktion	17	–	–	38	–	13	–	11	21	–
4	Ilmeniterz,	1,0	Oxidation	–	–	25	–	–	25	10	40	–	–
5	Capel (IFK)	2,5	Reduktion	8	5	–	34	–	–	7	9	37	–
6		5,0	Oxidation	–	–	36	–	–	20	–	44	–	–
7		5,0	Oxidation	–	–	35	–	–	20	–	45	–	–
8		14,5	Reduktion	35	–	–	23	–	–	12	11	13	–

Legende:

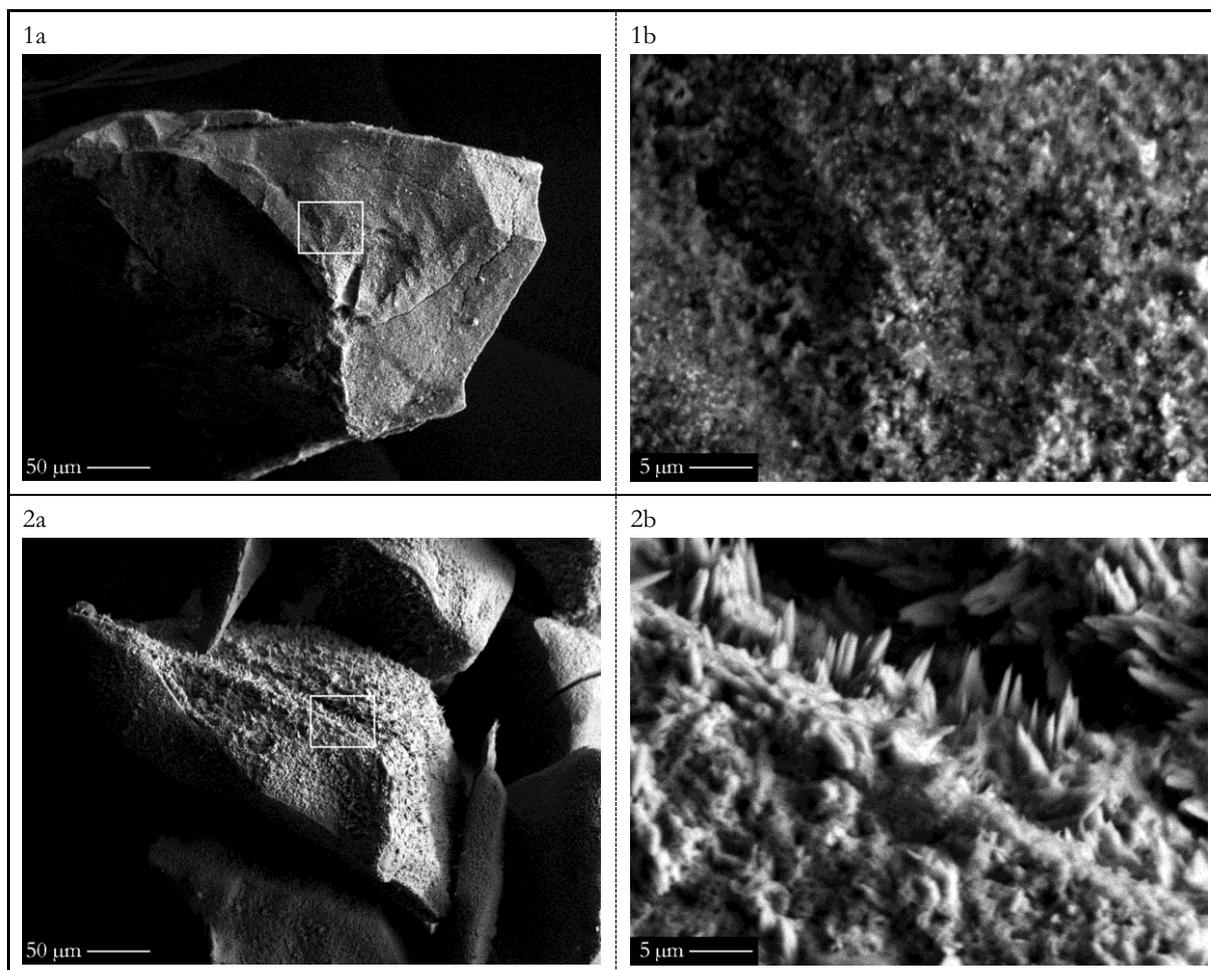
Eisen: Fe, Magnetit: Fe_3O_4 , Hämatit: Fe_2O_3 , Cohenit: Fe_3C , Ilmenit: FeTiO_3 , Pseudobrookit: Fe_2TiO_5 , Titanoxid: Ti_3O_5 , Rutil: TiO_2 , Graphit: C, Quarz: SiO_2

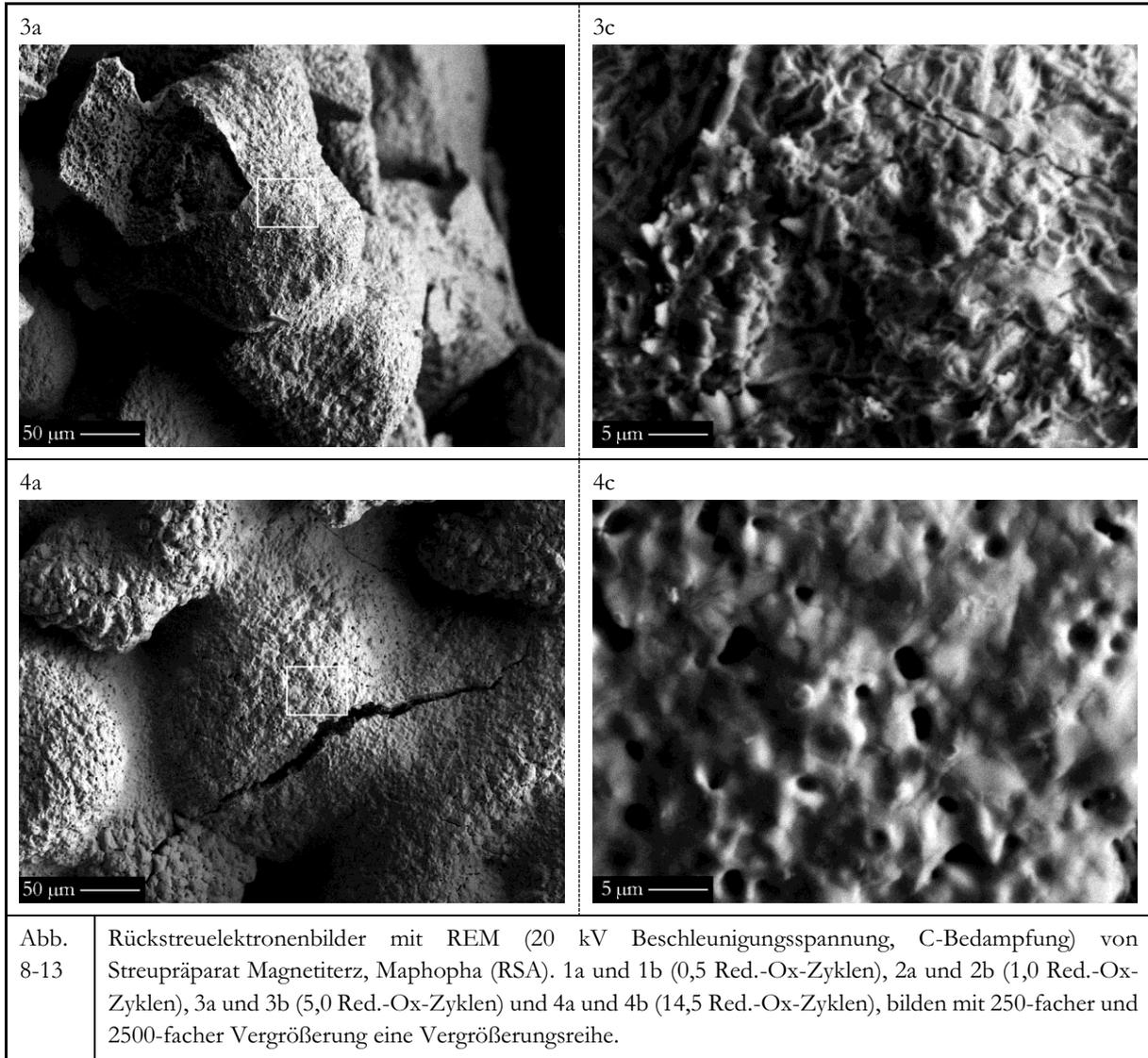
Tab. 8-16 Quantifizierte Mineralphasengehalte (RIR-Methode) von Ilmeniterz, Capel (IFK) (Kornfraktion 125 bis 250 μm) mittels XRD (40 kV Röhrenspannung, 30 mA Röhrenstrom, CuK_α -Strahlung 1,5418 Å) nach dem Erhitzen auf 900 °C und 0,0 bis 14,5 Red.-Ox.-Zyklen (Proben Nr. 1 bis 8). Ob der finale Red.-Ox.-Zyklus mit einer Oxidation oder einer Reduktion endet, ist kenntlich gemacht. Die Probe Nr. 0 legt den Mineralbestand der Probe vor der Einbringung in die Thermowaage dar (40 kV Röhrenspannung, 40 mA Röhrenstrom, CuK_α -Strahlung 1,5418 Å). Grau hinterlegt sind Minerale, die CLC-aktive Komponenten enthalten.

8.3.3 Veränderungen der Kornoberflächen der reduzierten bzw. oxidierten Proben im Vergleich mit den aufbereiteten Rohproben mittels Rasterelektronenmikroskopie am Streupräparat

Bei allen Aufnahmen dieses Kapitels handelt es sich um Rückstreu- oder Sekundärelektronenbilder von mit Kohlenstoff bedampften Streupräparaten, die mit dem REM mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV erstellt worden sind. Die Abbildungen mit dem Zusatz a sind mit 250-facher, die mit dem Kürzel b mit 2500-facher Vergrößerung aufgenommen und bilden eine Vergrößerungsreihe. Dabei findet sich der Bereich des Bildes innerhalb der weißen, bzw. schwarzen Kontur in der folgenden Abb. vergrößert wieder. Beschrieben werden sollen Oberfläche, Kornform und die Veränderung zu den Rohproben nach deren Aufbereitung, wie in Kapitel 5.3.5.2 beschrieben. Das Augenmerk liegt hier besonders auf Proben, die 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA überdauert haben.

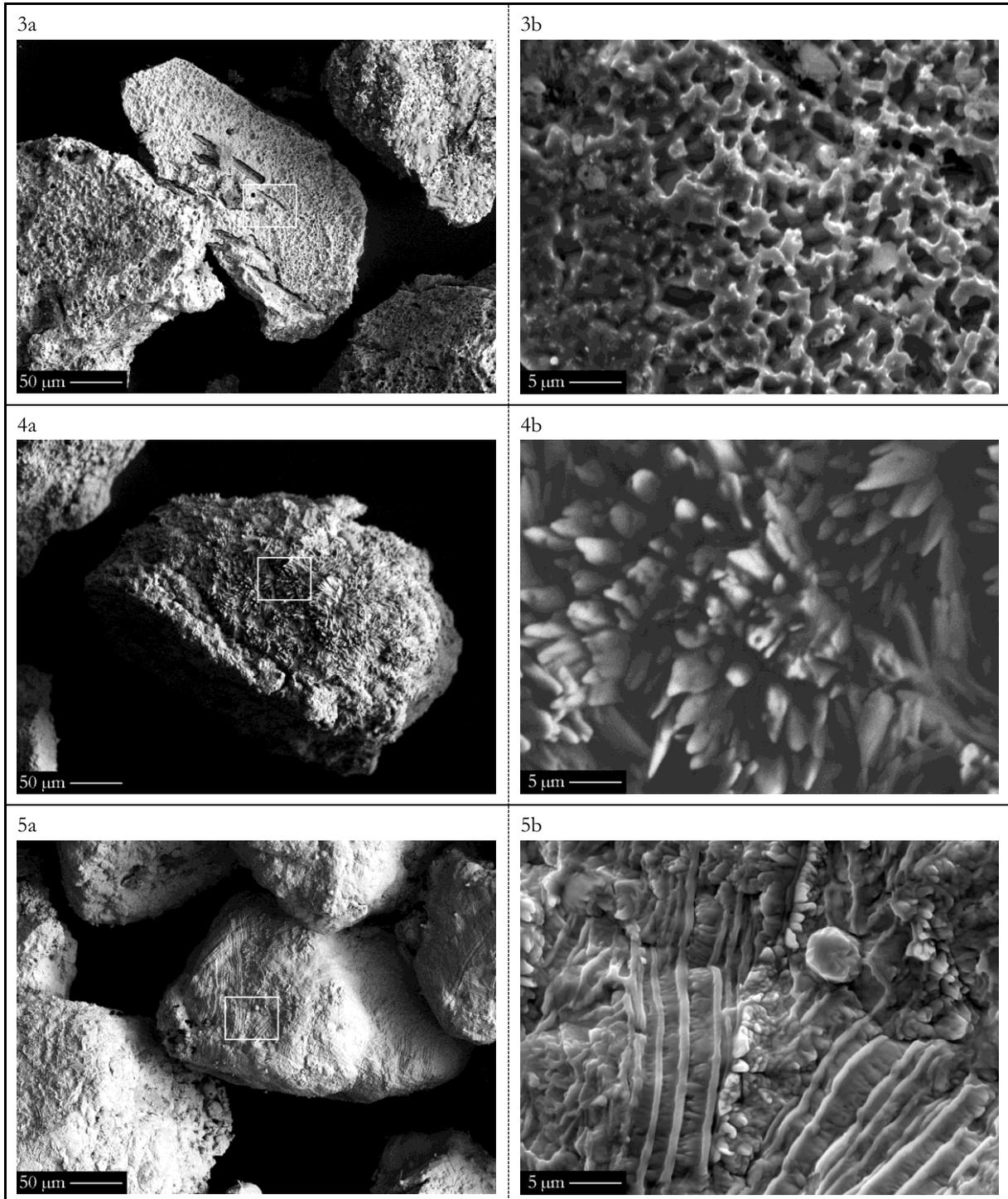
8.3.3.1 Magnetit erz, Maphopa (RSA) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Streupräparat





In Abb. 8-13 sind Streupräparate von Magnetit, Maphoha (RSA) dargestellt. Abb. 8-13 1a zeigt einen ggü. der aufbereiteten Rohprobe (s. Abb. 6-1 a) weitestgehend unverändert erscheinenden Partikel. Bei 2500-facher Vergrößerung ist jedoch bereits nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA (s. Abb. 8-13 1b) eine deutliche Vergrößerung der Oberfläche anhand poröser Strukturen zu erkennen. Dieser Trend setzt sich in Abb. 8-13 2a und Abb. 8-13 2b dahingehend fort, dass sich nach einem Red.-Ox.-Zyklus nadelförmige Kristalle auf der Oberfläche gebildet haben, die hohe Porosität der vorigen Probenoberfläche hingegen zurückgegangen ist. Abb. 8-13 3a, Abb. 8-13 3b, Abb. 8-13 4a und Abb. 8-13 4b zeigen nach 5,0, bzw. 14,5 Red.-Ox.-Zyklen ein grundlegend anderes Bild, so sind einzelne Partikel nicht mehr zu erkennen. In Abb. 8-13 3a befindet sich im linken oberen Bildbereich eine Stelle, an der die poröse Hüllenseite, welche einen Kern zu umschließen scheint, aufgebrochen ist. In der Vergrößerung der Hülle zeigt diese auf der Außenseite einige Löcher und eine raue Oberfläche. Nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen ist diese Rauigkeit runderen wulstigen Formen gewichen, die Poren und auch Risse zeigen.

8.3.3.2 Magnetitierz, Thạch Khê (SGA) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Streupräparat



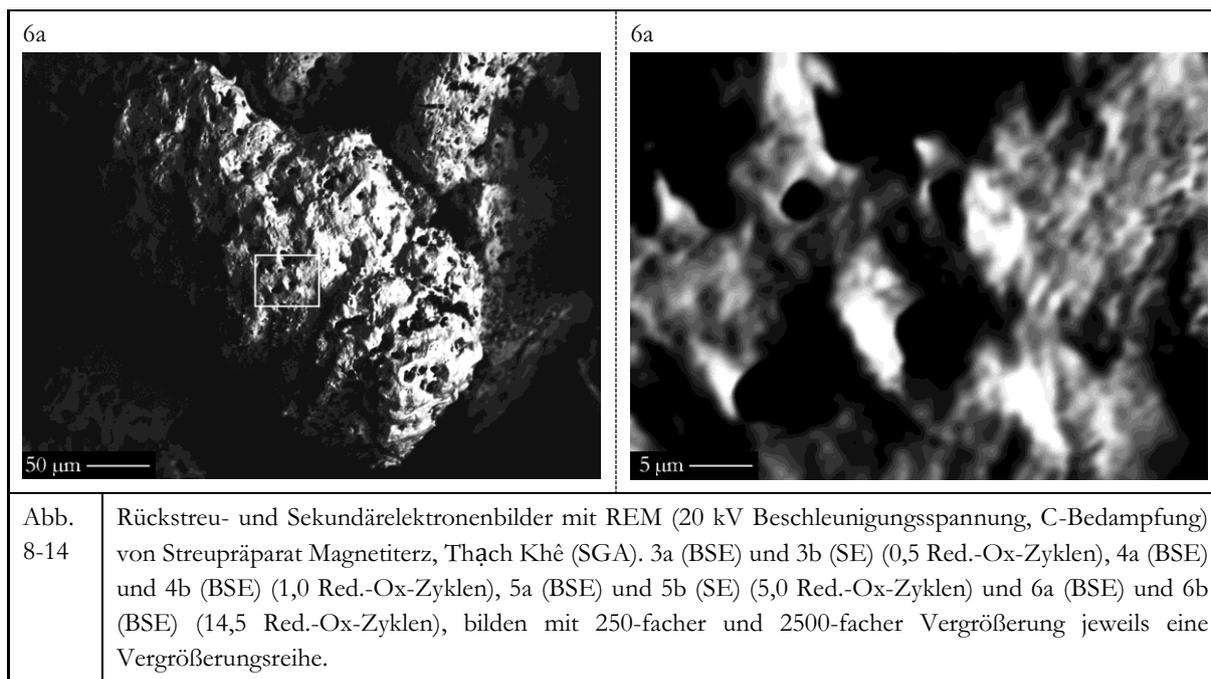
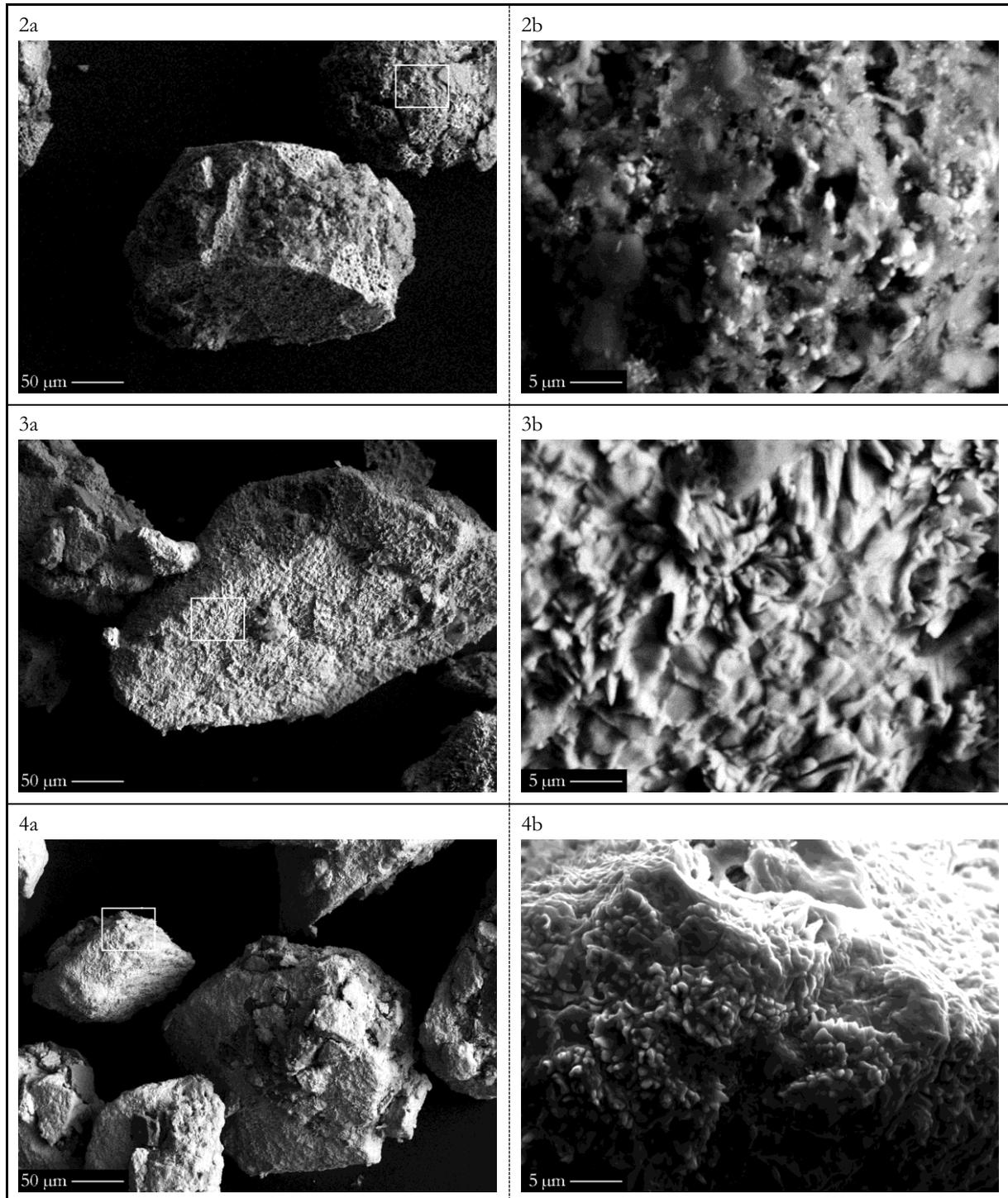
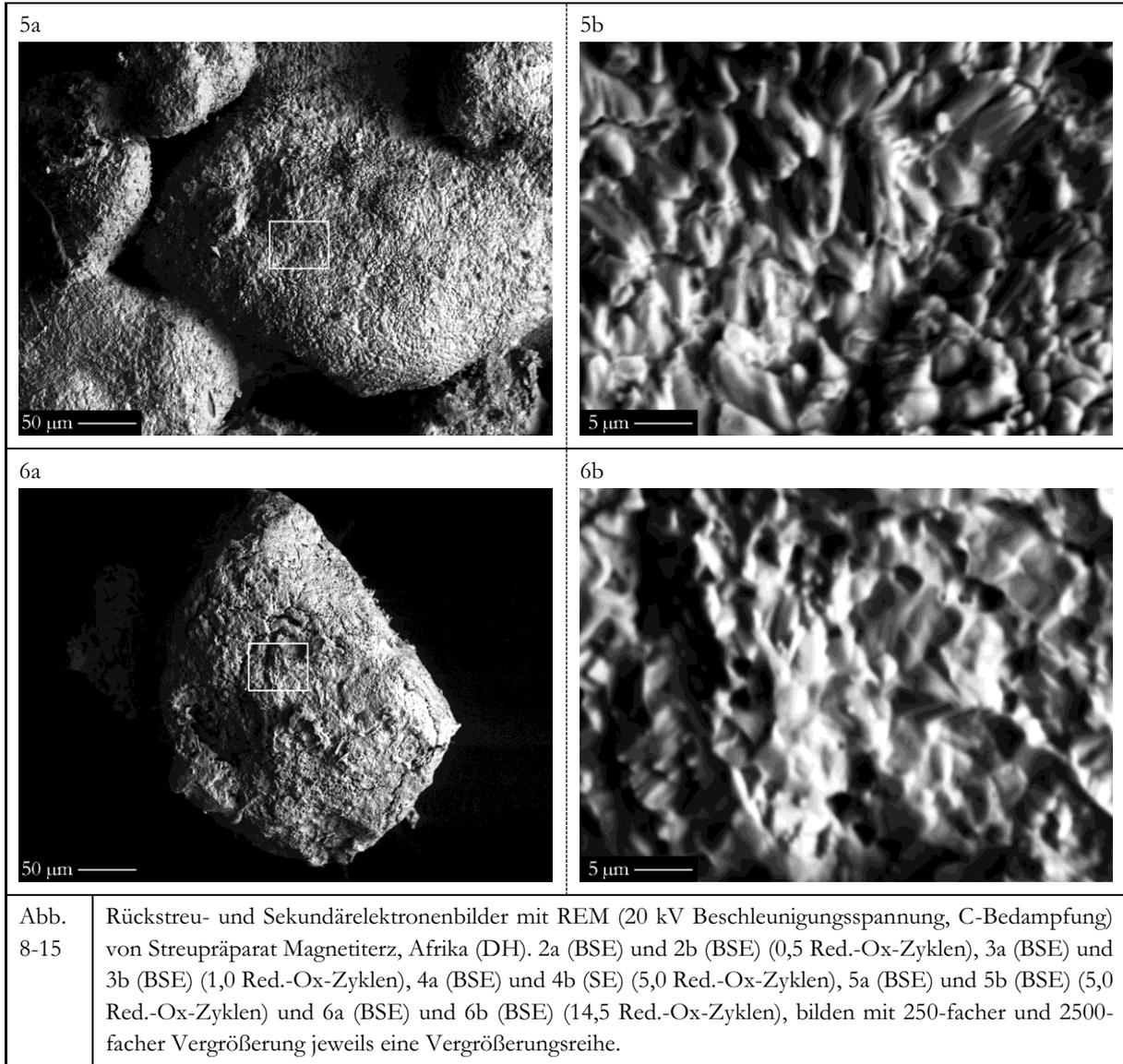


Abb. 8-14 3a zeigt Kornumrisse, die den ursprünglichen Körnern von Magnetit, Thach Khê (SGA) entsprechen (s. Abb. 6-1 b). In der Vergrößerung (s. Abb. 8-14 3b) ist erkennbar, dass sich die Oberfläche deutlich vergrößert hat, was bereits die vorherige Probe bei 0,5 Red.-Ox.-Zyklen zeigte. Wie auch bei dieser beobachtet (s. Abb. 8-13 2b), treten nach einem Red.-Ox.-Zyklus nadelartige Kristalle an der Oberfläche auf, die zu einer Oberflächenvergrößerung führen. Das Bild ist nach 5,0 Red.-Ox.-Zyklen (s. Abb. 8-14 5b) ein anderes: Die Körner zeigen eine deutliche Kantenrundung und Strukturen, die mglw. durch eine Entmischung des Materials verursacht wurden. Diese Kantenrundung nimmt bis zum Erreichen von 14,5 Red.-Ox.-Zyklen erkennbar zu (s. Abb. 8-14 6a). Die Abb. 8-14 6a und Abb. 8-14 6b erinnern wieder an die Probe Magnetit, Maphopa (RSA), es sind jedoch bei der hier vorliegenden Probe noch einzelne Körner erkennbar. Die charakteristische geglättete Oberfläche mit Poren liegt hingegen vor.

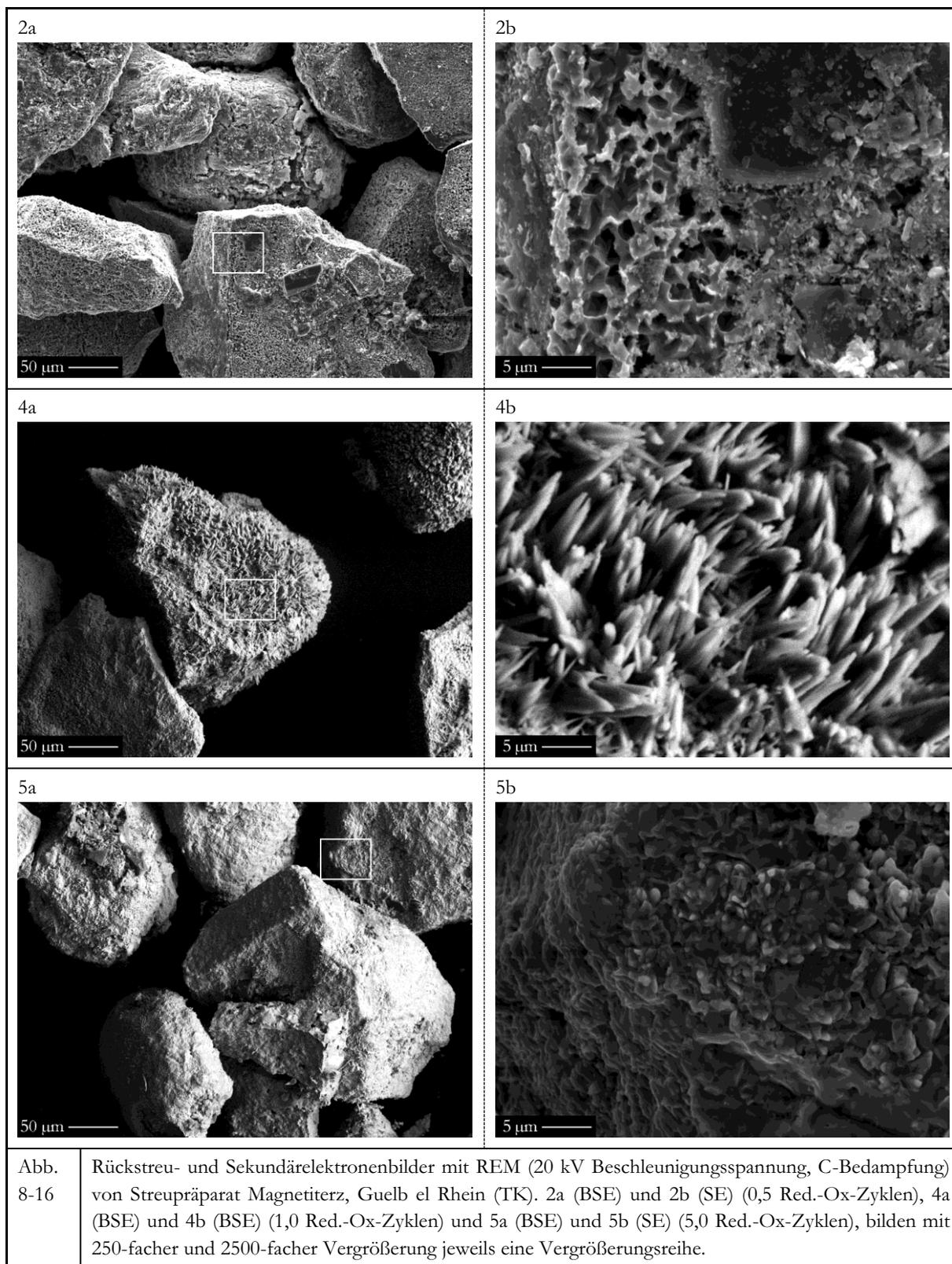
8.3.3.3 Magnetit Erz, Afrika (DH) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Streupräparat





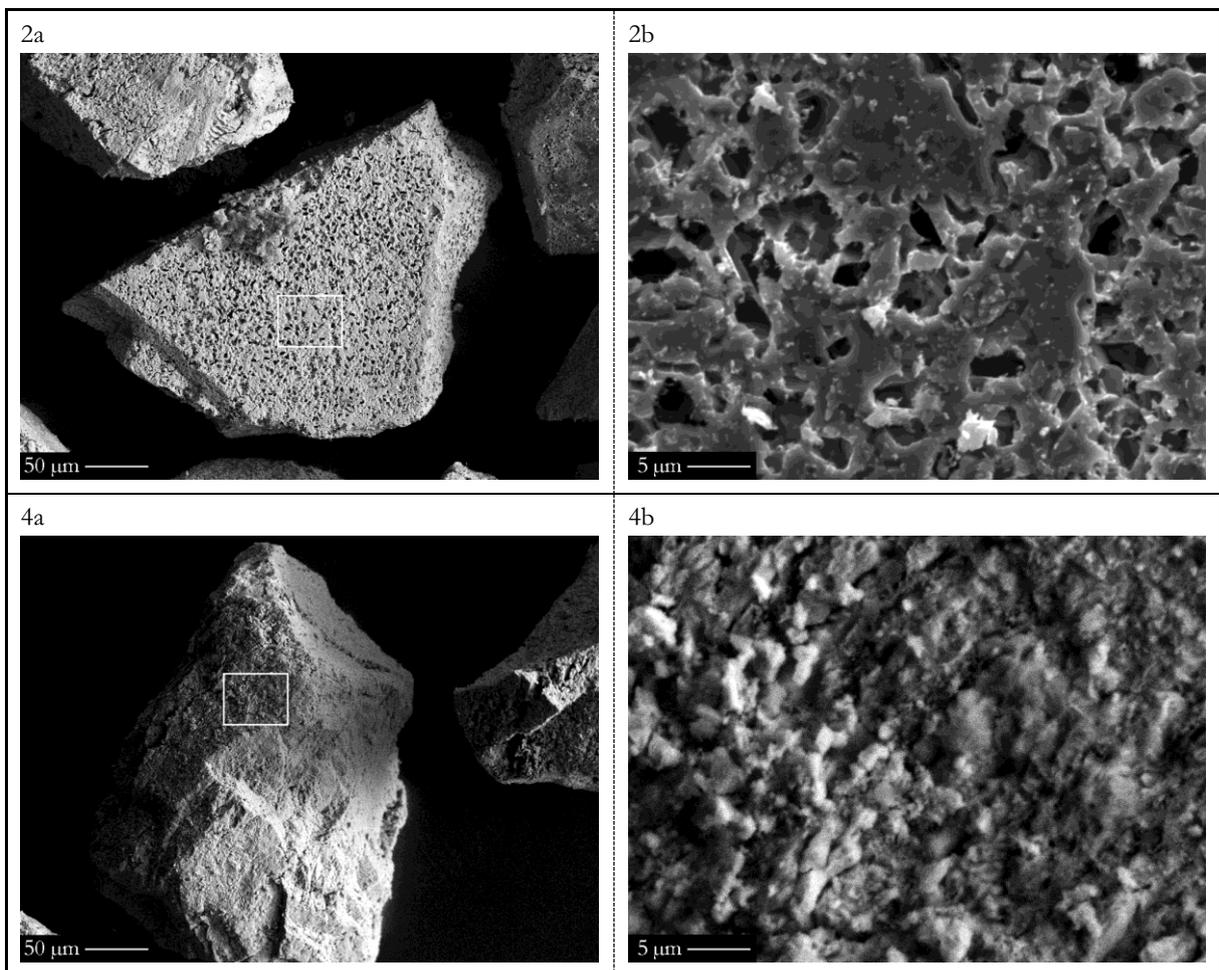
Auch bei Magnetitierz, Afrika (DH) (s. Abb. 8-15) tritt die bereits beobachtete Formveränderung der Körner ggü. der aufbereiteten Rohprobe (s. Abb. 6-1 c) auf, jedoch in einem geringen Maß. Die Ausnahme bildet Probe Nr. 5 (s. Abb. 8-15 5a), bei welcher deutlich länger als die Standarddauer reduziert wurde. Die Aufnahmen nach 0,5, 1,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen weisen eine hohe Übereinstimmung bei bislang allen untersuchten Proben auf. Die Entmischungsstrukturen, die sich in Abb. 8-14 5a und Abb. 8-14 5b zeigten, sind hier nicht vorhanden. Auch fiel das nadelige Wachstum weniger stark aus, ist aber zu erkennen.

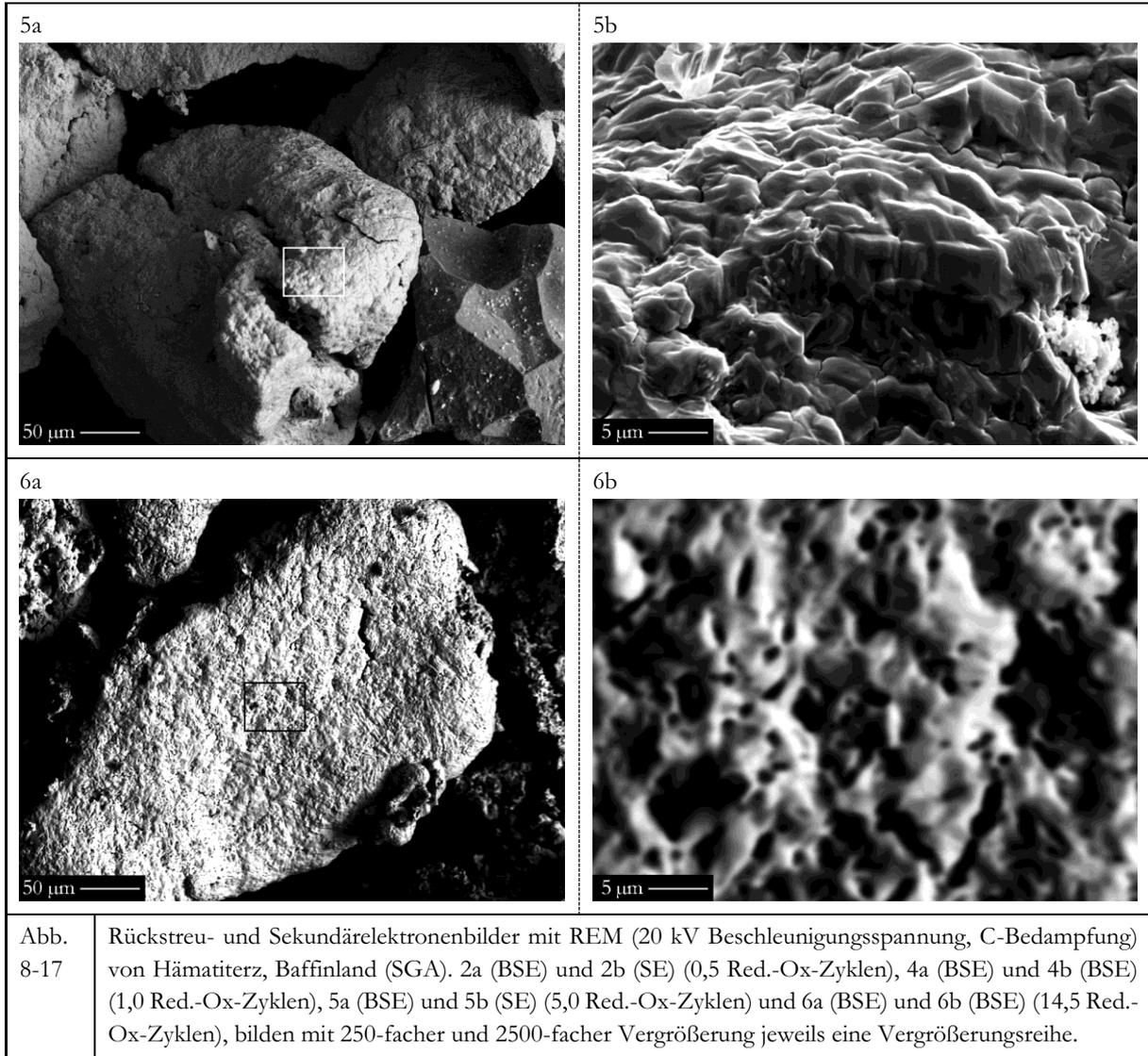
8.3.3.4 Magnetitierz, Guelb el Rhein (TK) nach 0,0, 0,5, 1,0 und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Streupräparat



Magnetit erz, Guelb el Rhein (TK) Abb. 8-16 2a und Abb. 8-16 2b zeigen nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen eine starke Porenbildung an der Oberfläche. Die Kornform bleibt unverändert. Nach einem Red.-Ox.-Zyklus zeigen sich auch hier nadelförmige Kristalle an der Probenoberfläche (s. Abb. 8-16 4a und Abb. 8-16 4b). Nach 5,0 Red.-Ox.-Zyklen zeigt sich eine Kantenrundung, die einen deutlichen Unterschied in der Kornform ggü. der aufbereiteten Rohprobe (s. Abb. 6-1 4) anzeigt. Die Oberfläche zeigt erneut nadelige Kristalle Probenoberfläche (s. Abb. 8-16 5a und Abb. 8-16 5b).

8.3.3.5 Hämatit erz, Baffinland (SGA) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Streupräparat



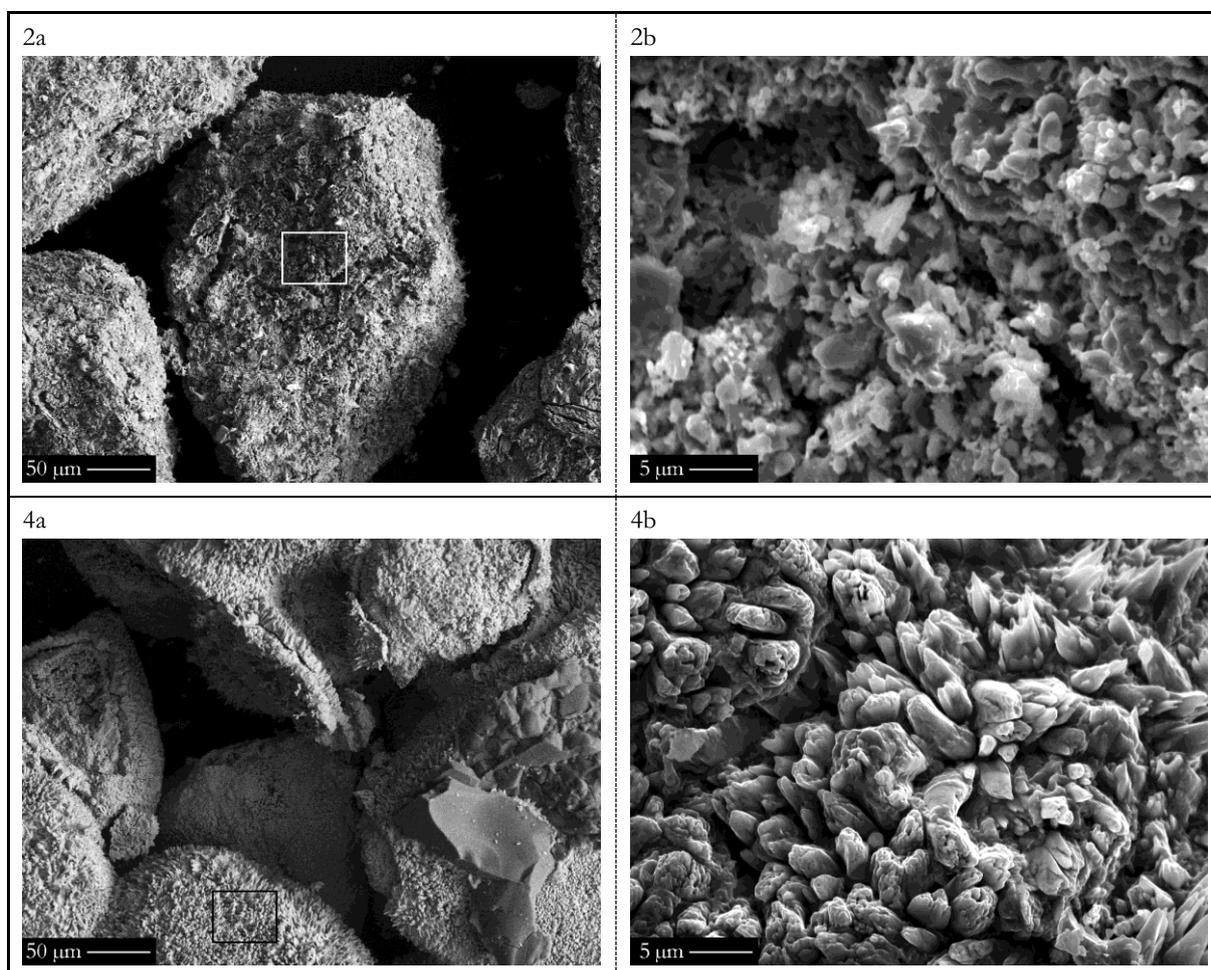


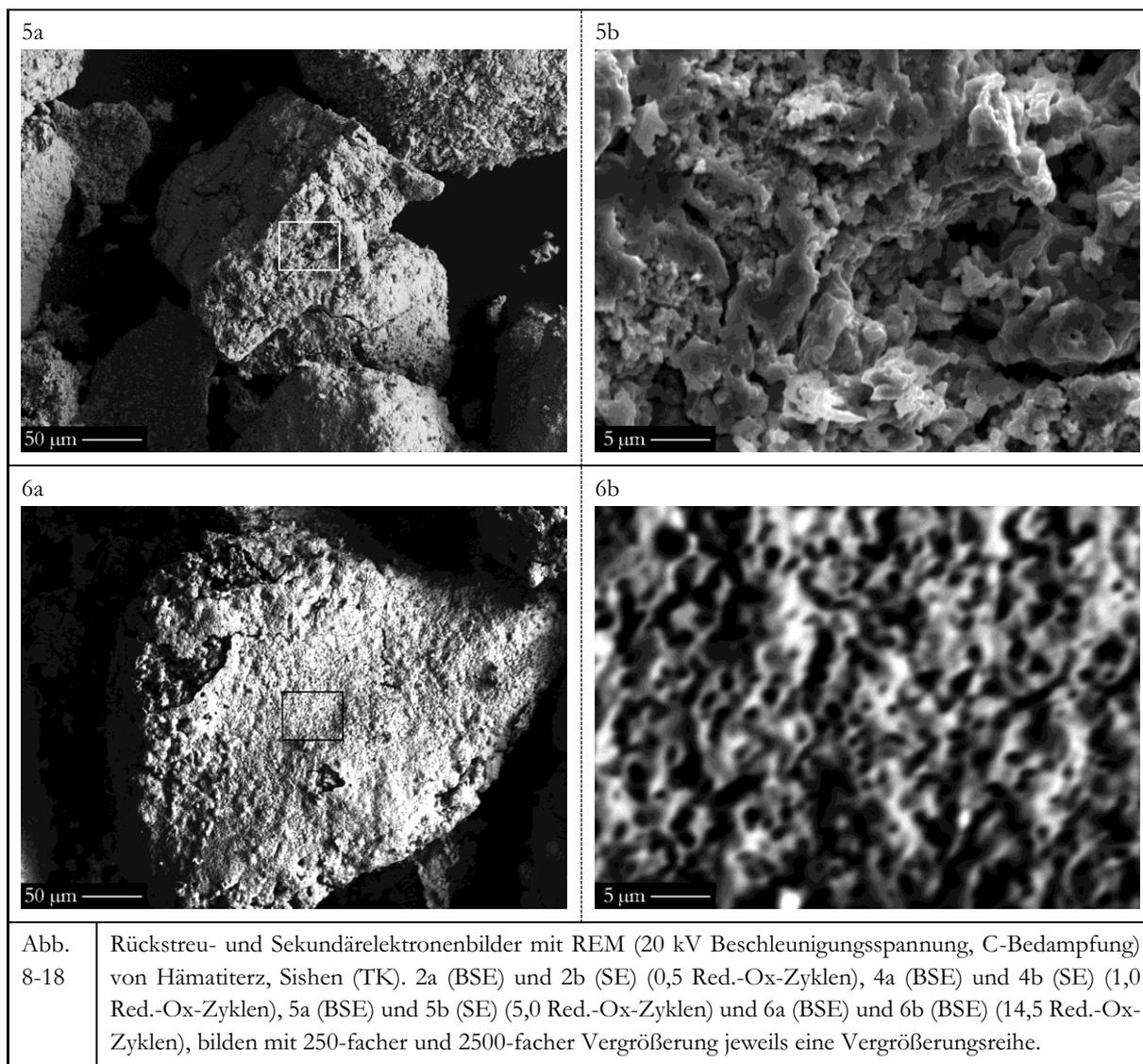
Die vier in Abb. 8-17 gezeigten Proben von Hämatiterz, Baffinland (SGA) liefern nach der Besprechung von vier Proben der Magnetit-dominierten Eisenerze einen ersten Einblick in die Hämatit-dominierten Eisenerze. Probe Abb. 8-17 2a zeigt nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen, verglichen mit der aufbereiteten Rohprobe (s. Abb. 6-2 a), eine Oberfläche mit zahlreichen Poren. Nach einem Red.-Ox.-Zyklus ist auf den Oberflächen Kristallwachstum und eine damit verbundene Oberflächenvergrößerung erkennbar (s. Abb. 8-17 4b). Die Kornform erfährt eine leichte Kantenrundung. Nach 5,0 Red.-Ox.-Zyklen (s. Abb. 8-17 5a und Abb. 8-17 5b) ist die ursprüngliche Kornform zwar noch erkennbar, die Kanten jedoch stark gerundet. Viele Körner zeigen tiefe Risse, Poren sind hingegen nur wenige erkennbar. Die Oberfläche unterscheidet sich deutlich von der bei einem Red.-Ox.-Zyklus erzeugten, die knollig erschien, nun erscheint sie hingegen wulstig. Nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen (s. Abb. 8-17 6a) sind die ursprünglich vorhandengewesenen Kanten ganz geglättet, die Kornform ist weiterhin erkennbar. Abb. 8-17 6b zeigt die Oberfläche bei 2500-facher Ver-

größerung. Hier zeigen sich Poren in einer wulstigen Oberfläche. Diese ist an einigen Stellen abgeplatzt, wie im linken oberen Teil von Abb. 8-17 6a. An anderen Stellen des Streupräparats sind Bruchstücke dieser Hülle zu finden.

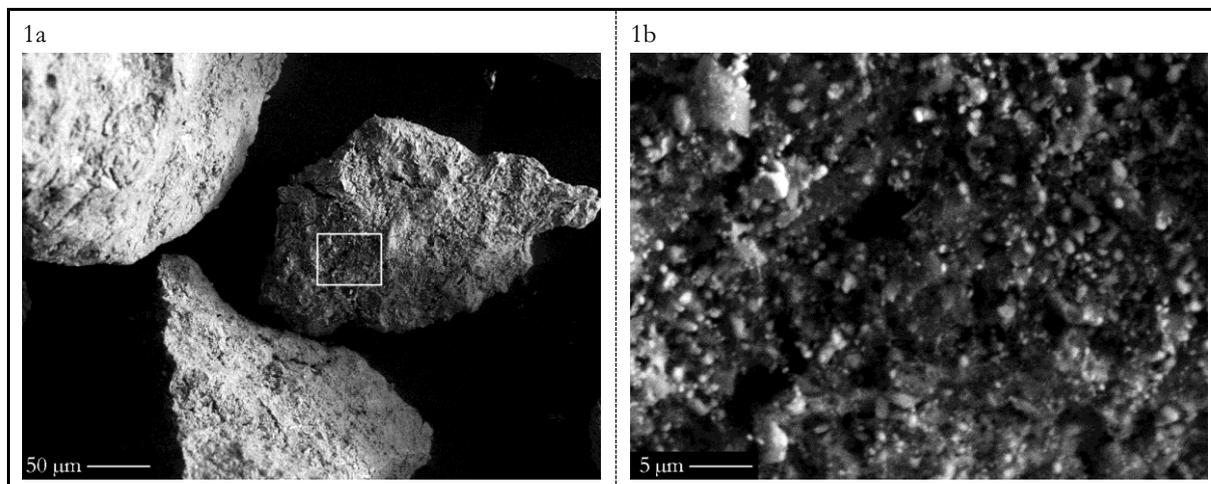
8.3.3.6 Hämatiterz, Sishen (TK) nach 0,0, 0,5, 1,0 und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Streupräparat

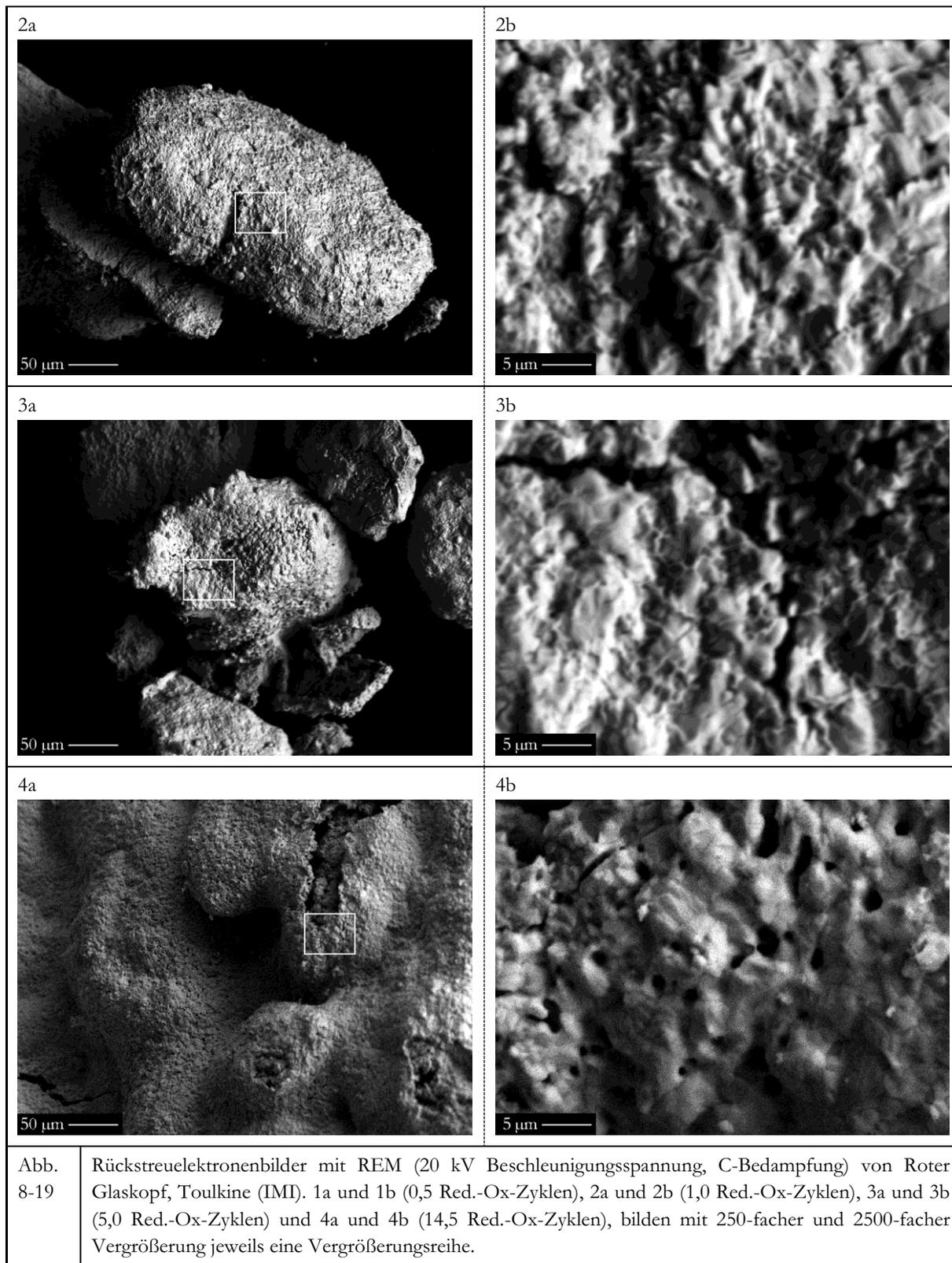
Hämatiterz, Sishen (TK) zeigt in Abb. 8-18 2a und Abb. 8-18 2b noch keinen erkennbaren Unterschied zur aufbereiteten Rohprobe (s. Abb. 6-2 b). Nach einem Red.-Ox.-Zyklus sind auf allen Flächen nadelförmige Kristalle vorhanden. In Abb. 8-18 4a zeigt sich an einigen Stellen, dass die mit Kristallrasen überzogenen Bereiche eine Schicht bilden, welche einen darunterliegenden Kern umhüllt. Dieser Kern liegt an einigen Stellen frei. Abb. 8-18 4b zeigt diese nadelförmigen Kristalle in der Vergrößerung. Nach 5,0 Red.-Ox.-Zyklen zeigen sich Körner mit teilweise starker Kantenrundung und Rissen (s. Abb. 8-18 5a). Die Oberfläche zeigt viele Poren, die in das Korn hineinreichen (s. Abb. 8-18 5b). Nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen zeigen sich weiter gerundete Körner (s. Abb. 8-18 6a), deren Kern von einer Deckschicht umhüllt ist, die an einigen Stellen Abplatzungen zeigt. Diese Deckschicht zeigt in der Vergrößerung eine wulstige Oberfläche mit vielen Poren.





8.3.3.7 Roter Glaskopf, Toulkine (IMI) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Streupräparat

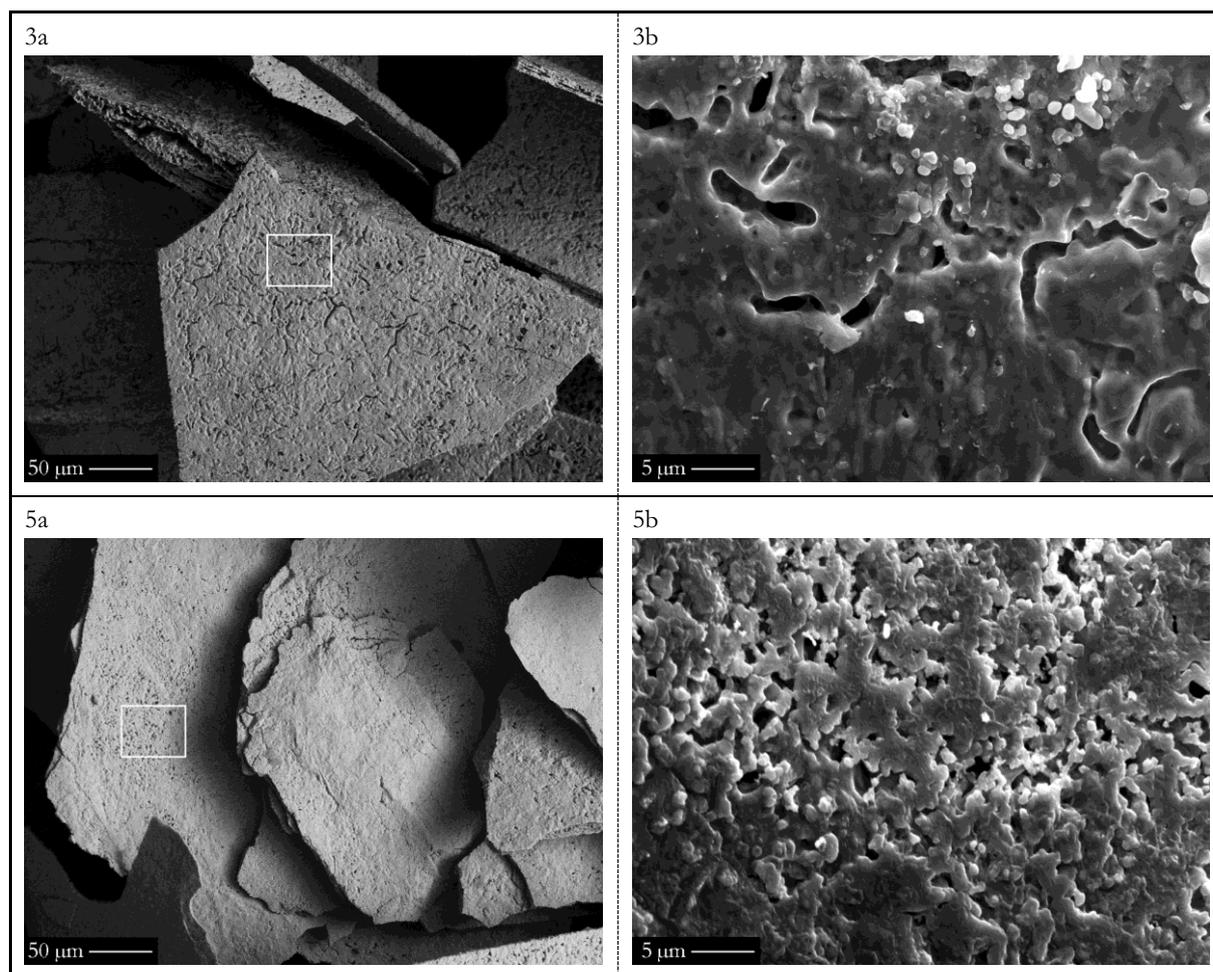


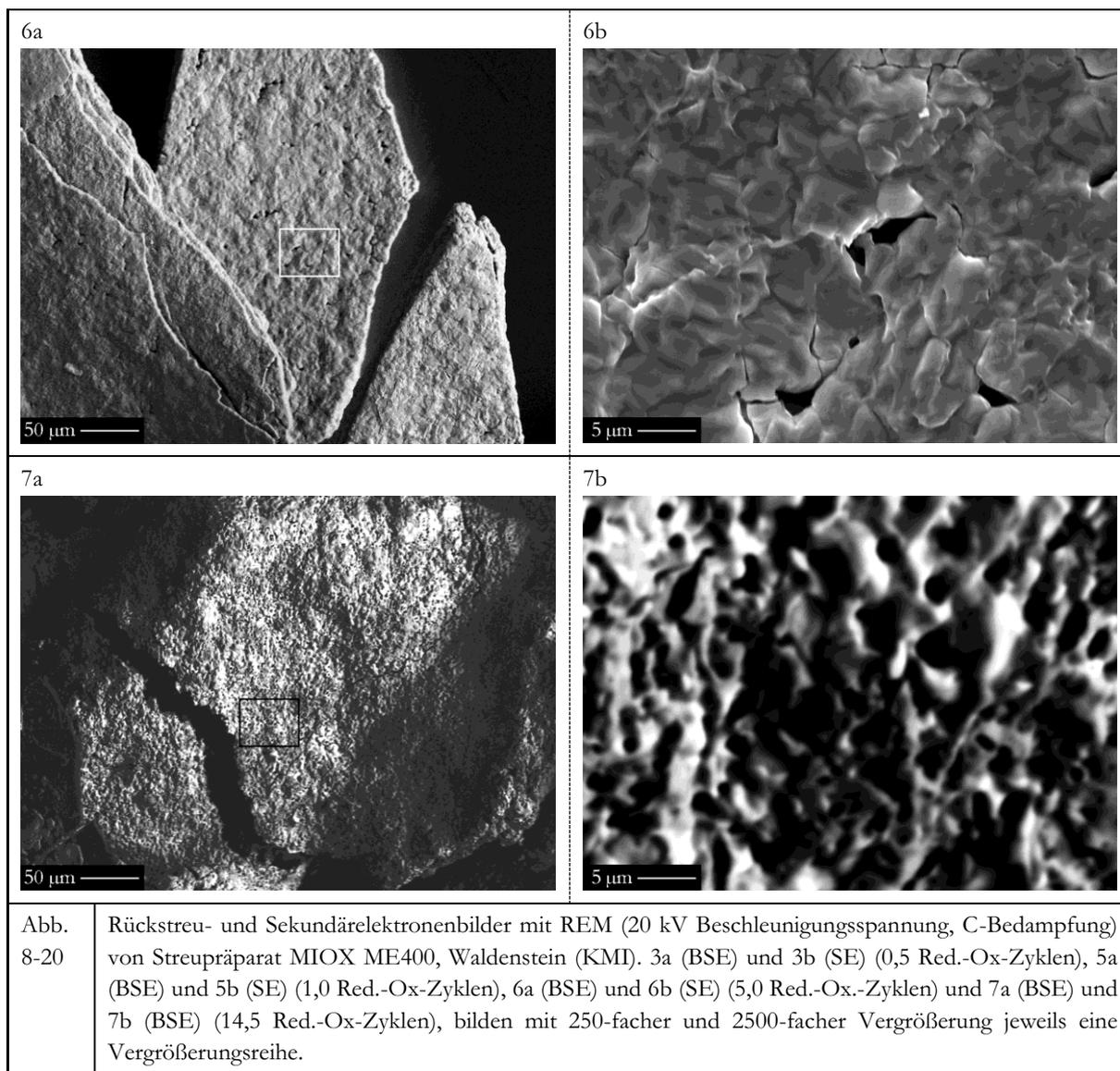


Die Proben Roter Glaskopf, Toulkine (IMI) (s. Abb. 8-19) zeigen nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen (s. Abb. 8-19 1a und Abb. 8-19 1b) noch keine erkennbare Veränderung an der Oberfläche, verglichen mit der aufbereiteten Rohprobe (s. Abb. 6-2 c). Nach einem Red.-Ox.-Zyklus ist in Abb. 8-19 2a

bereits eine deutliche Kantenrundung und eine zunehmend wulstige Oberfläche zu erkennen, Porenbildung hingegen nicht. Abb. 8-19 3a lässt nach 5,0 Red.-Ox.-Zyklen zeigt eine wulstige Oberfläche mit tiefen Rissen, die den Blick ins Korninnere freigeben. Auch sind abgeplatzte Schichtteile am rechten unteren Bildteil zu sehen, die einen Kern umgeben haben könnten. Einzelne Körner sind weiterhin gut zu erkennen. Dies hat sich nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen dergestalt verändert, dass eine Trennung in einzelne Körner aufgrund einer wulstigen Oberflächenschicht (s. Abb. 8-19 4a), die sich über mehrere Körner breitet, nicht mehr möglich ist. An einigen Stellen, wie oberhalb des weißen Rechtecks, ist diese Deckschicht aufgeplatzt und gibt den Blick auf einen Kern frei, der sich in einem gewissen Abstand zu dieser Deckschicht befindet. Abb. 8-19 4b zeigt Risse und Poren in der Kornoberfläche.

8.3.3.8 MIOX ME400, Waldenstein (KMI) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Streupräparat

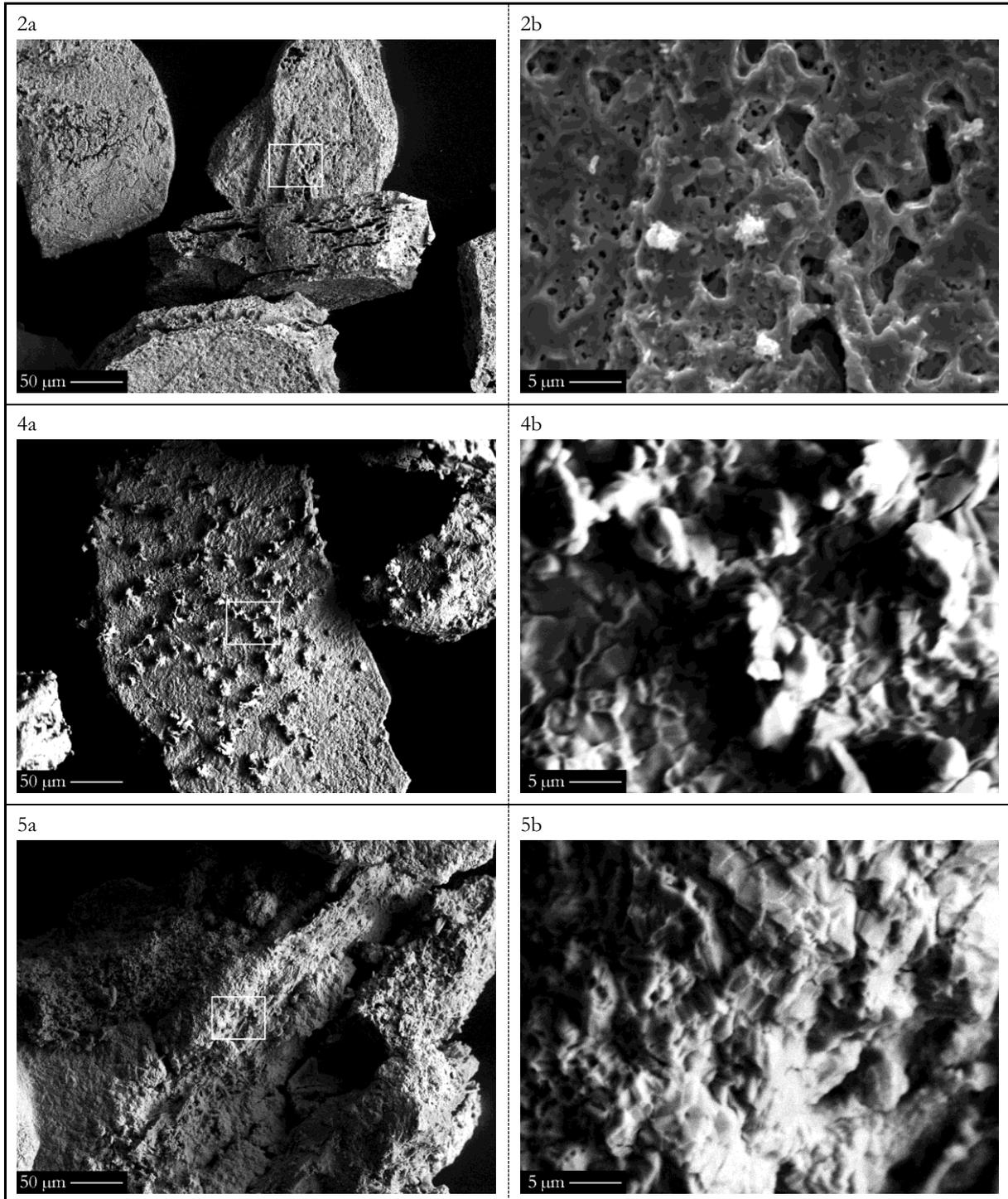


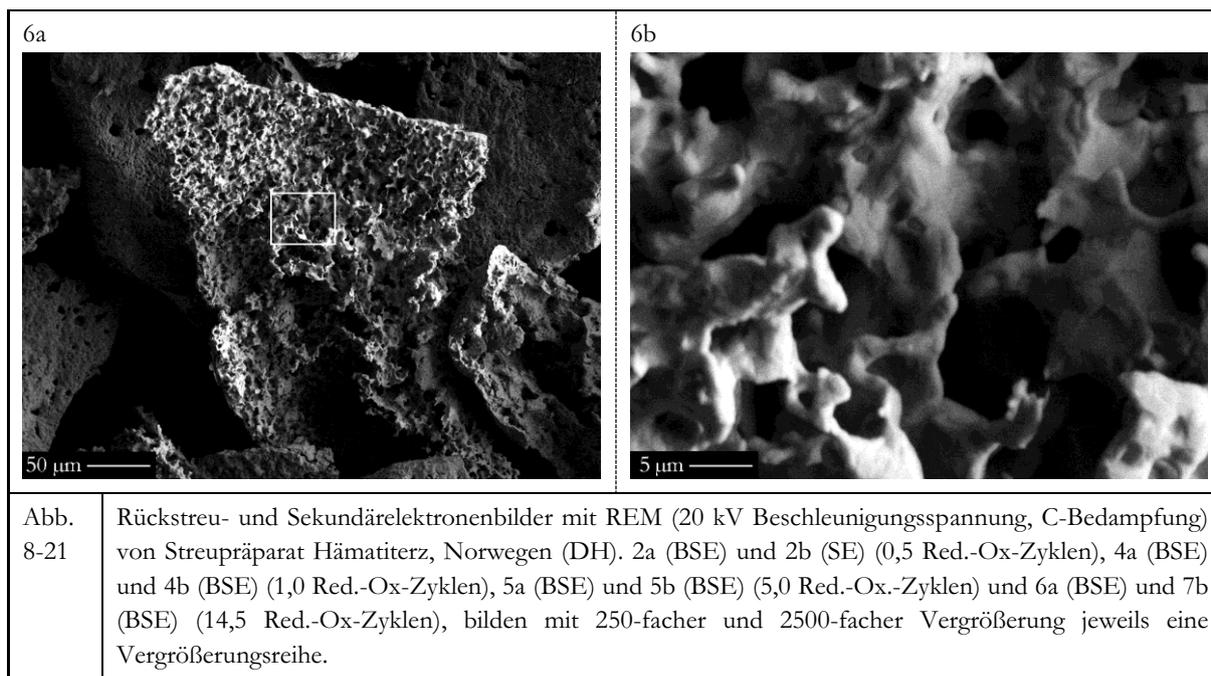


MIOX ME400, Waldenstein (KMI) zeigt schon nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen tiefgehende Poren in der Oberfläche, die sich auch in die Breite erstrecken (s. Abb. 8-20 3a und Abb. 8-20 3b) und an einigen Stellen eine Aufspaltung der Plättchen in einzelne Schichten, wie am linken und rechten oberen Bildrand. Weder tiefgehende Poren noch aufgespaltene Plättchen sind in der aufbereiteten Rohprobe (s. Abb. 6-2 d) zu finden. Nach einem Red.-Ox.-Zyklus ist bei 2500-facher Vergrößerung eine knollige Oberfläche mit vielen Poren erkennbar, die auch ins Korninnere hineinreichen (s. Abb. 8-20 5a und Abb. 8-20 5b). Das Bild hat sich nach 5,0 Red.-Ox.-Zyklen dahingehend verändert, dass die Poren in der Oberfläche zahlenmäßig weniger, dafür aber wieder größer geworden sind (s. Abb. 8-20 6a und Abb. 8-20 6b). Auch ist eine leichte Kantenrundung erkennbar. Nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen (s. Abb. 8-20 7a) hat sich die bereits von vielen Proben her bekannte wulstige porenreiche Oberfläche gebildet (s. Abb. 8-20 7b), welche auch hier mehrere Partikel miteinander

verbindet. Abplatzungen dieser Deckschicht sind an anderer Stelle, ebenso wie auch die Aufspaltung innerhalb der dünnen Seite der plättchenförmigen Partikel, vorhanden.

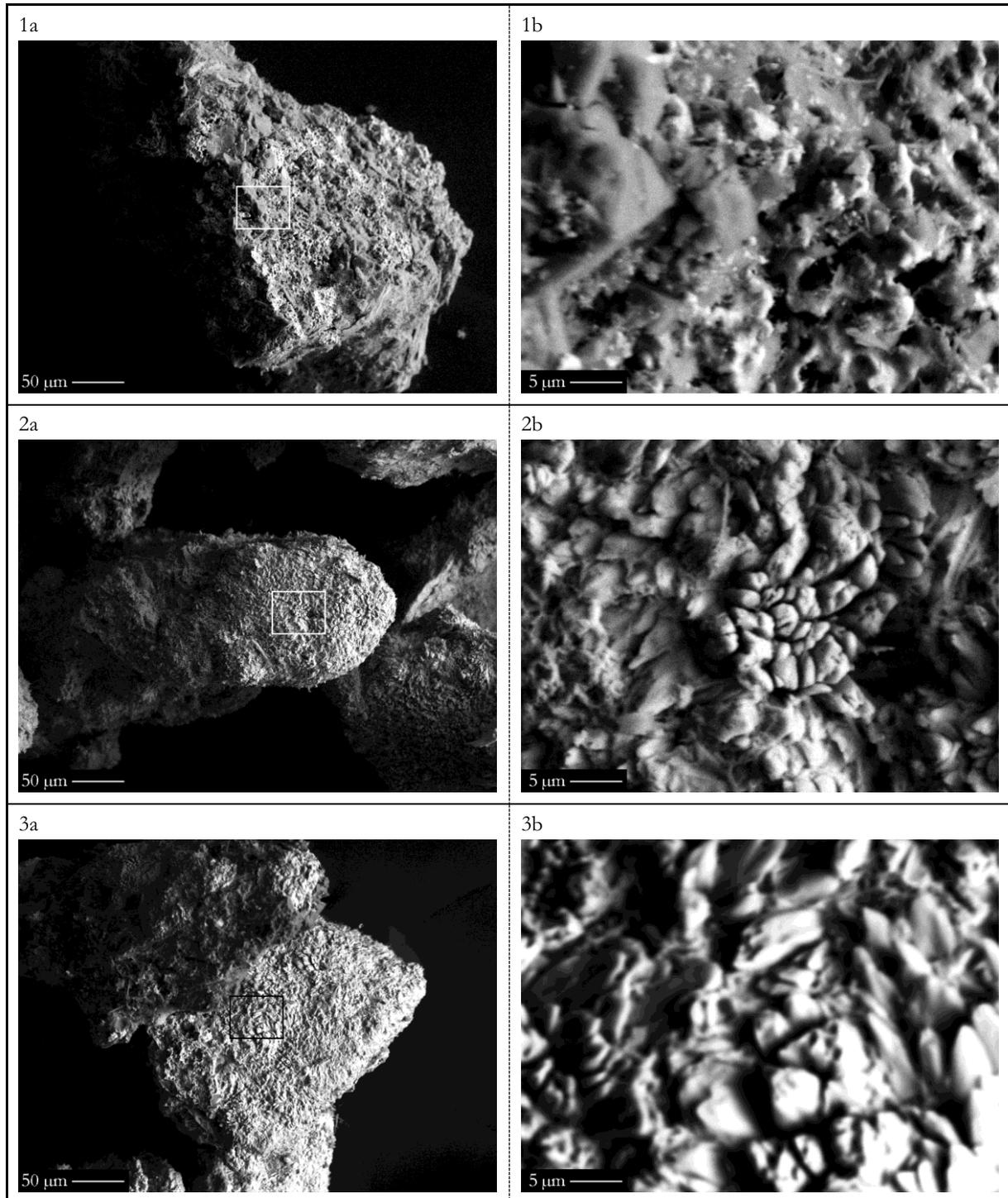
8.3.3.9 Hämatiterz, Norwegen (DH) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Streupräparat

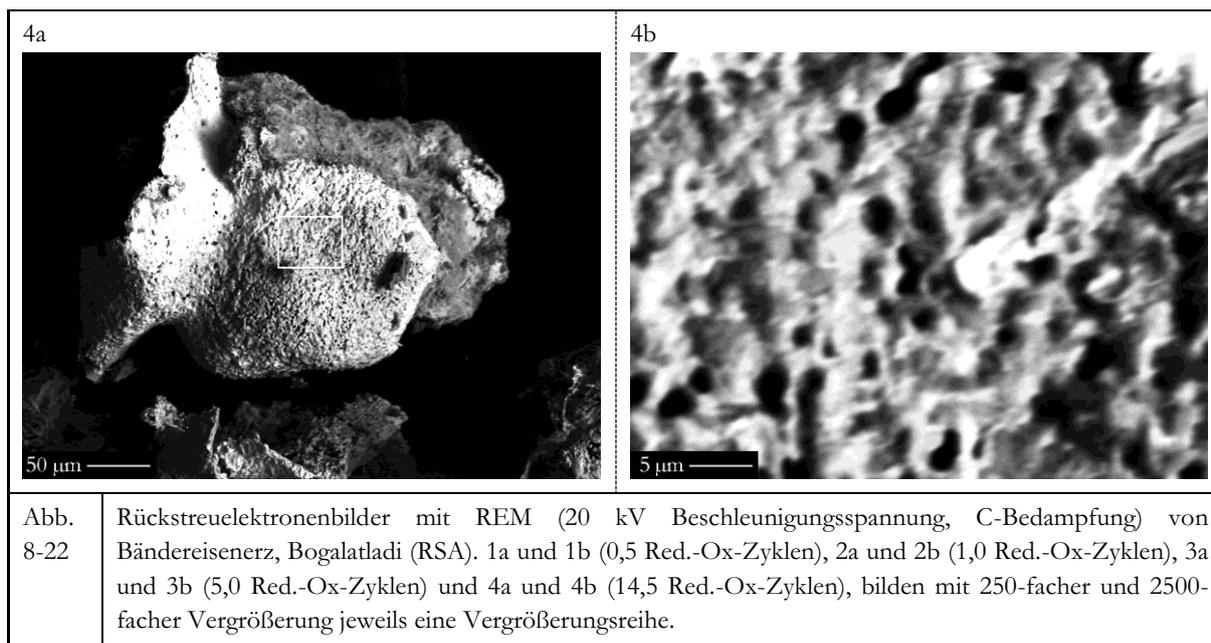




Die ursprünglich porenfreien Partikel (s. Abb. 6-2 e) zeigen bereits nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen deutlich in tiefere Bereiche hinreichende Poren (s. Abb. 8-21 2b) und große Hohlräume innerhalb der Körner (s. Abb. 8-21 2a). Diese sind nach einem Red.-Ox.-Zyklus nicht mehr erkennbar (s. Abb. 8-21 4a und Abb. 8-21 4b). Es haben sich hingegen Knollen auf der rauen Probenoberfläche gebildet. Nach 5,0 Red.-Ox.-Zyklen ist es kaum mehr möglich, einzelne Körner voneinander trennbar zu unterscheiden. Sie erscheinen miteinander verschmolzen (s. Abb. 8-21 5a). Die knollige Oberfläche selbst weist weiterhin keine Poren auf (s. Abb. 8-21 5b). Das Bild ist nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen ein vollkommen anderes, liegen nun kaum mehr vollständige Partikel, sondern Bruchstücke vor (s. Abb. 8-21 6a). In der Bildmitte ist ein Bruchstück der abgeplatzten Hüllschicht zu erkennen, das eine hohe Porosität aufweist, was die Vergrößerung (s. Abb. 8-21 6b) belegt. Links oben in der Abb. 8-21 6a ist im Hintergrund ein Partikel zu sehen, welches Löcher in der Oberfläche aufweist, hingegen nicht die Porosität des zuvor besprochenen Hüllenbruchstücks. Hier ist die Blickrichtung auf die Außenseite eines Kornes mit starker Kantenrundung gerichtet. Bei dem porösen Korn hingegen geht der Blick vom Kern in Richtung der den Kern umhüllenden Schicht.

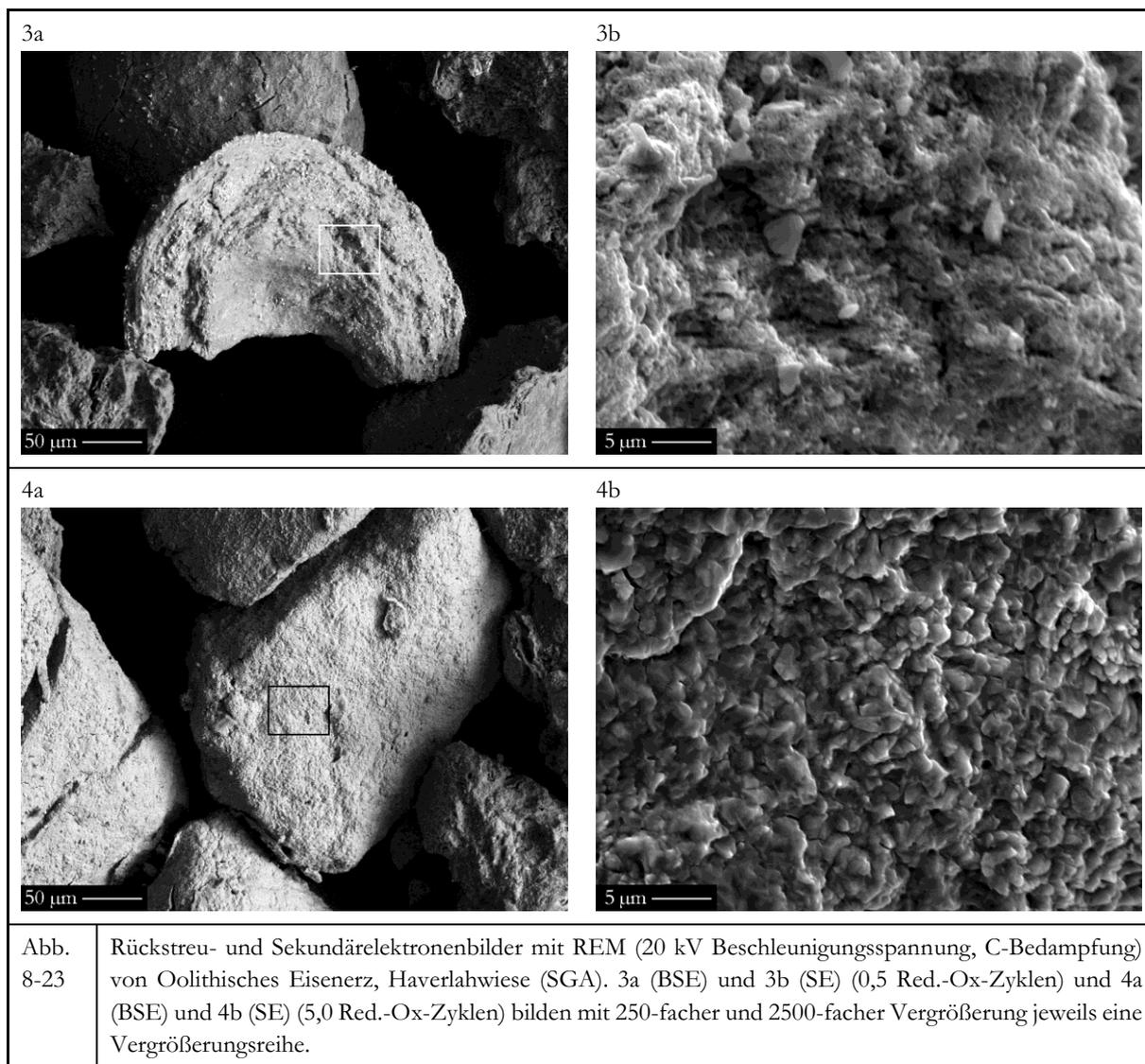
8.3.3.10 Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Streupräparat





Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA) zeigt in Abb. 8-22 1a und Abb. 8-22 1b auf der Oberfläche wabenartige Strukturen mit hellerem Grauton im Elementkontrast, die bei der aufbereiteten Rohprobe (s. Abb. 6-3 a) nicht vorhanden waren. Die Partikel haben damit nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen eine Oberflächenvergrößerung erfahren. Nach einem Red.-Ox.-Zyklus zeigen die Partikel an der Oberfläche nadelförmige Kristalle (s. Abb. 8-22 2b). Poren lassen sich keine erkennen, jedoch eine beginnende Kantenrundung (s. Abb. 8-22 2a). Nach 5,0 Red.-Ox.-Zyklen hat sich die Kantenrundung weiter ausgebildet (s. Abb. 8-22 3a) Die Oberfläche zeigt unverändert nadelige Kristalle (s. Abb. 8-22 3b). Es scheint jedoch eine zweite Art von Partikeln in s. Abb. 8-22 3a vorhanden zu sein, die an ihrer Oberfläche dunklere Grautöne zeigt. Dies ist am linken oberen Bildrand zu sehen. An einer anderen Stelle ist die Deckschicht abgeplatzt, was den Blick freigibt auf einen darunterliegenden Kern, der nadelige Kristalle zeigt. Es ist daher möglich, dass ein Teil der Körner mit dieser Deckschicht überzogen war, da sich an anderer Stelle Bruchstücke finden. Nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen sind einerseits Hüllenfragmente (s. Abb. 8-22 4a), die eine wulstige Oberfläche mit vielen Poren zeigen (s. Abb. 8-22 4b) und andererseits an anderer Stelle Körnchen vorhanden, die keine Spuren des Erhitzens zeigen. Auch die aus Abb. 8-22 3a bekannten Körner mit dunkler Oberfläche sind vorhanden.

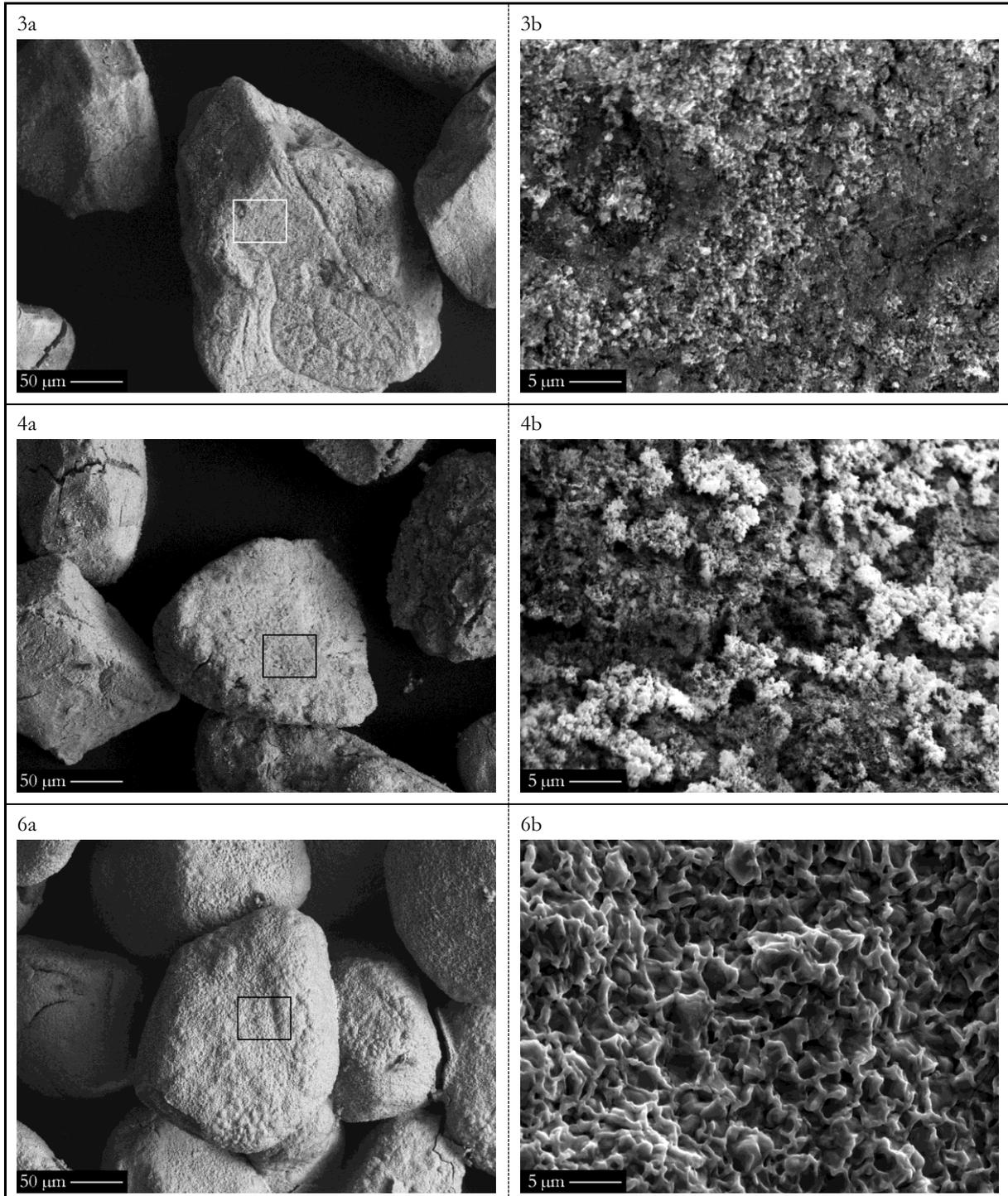
8.3.3.11 Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA) nach 0,0, 0,5, und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Streupräparat

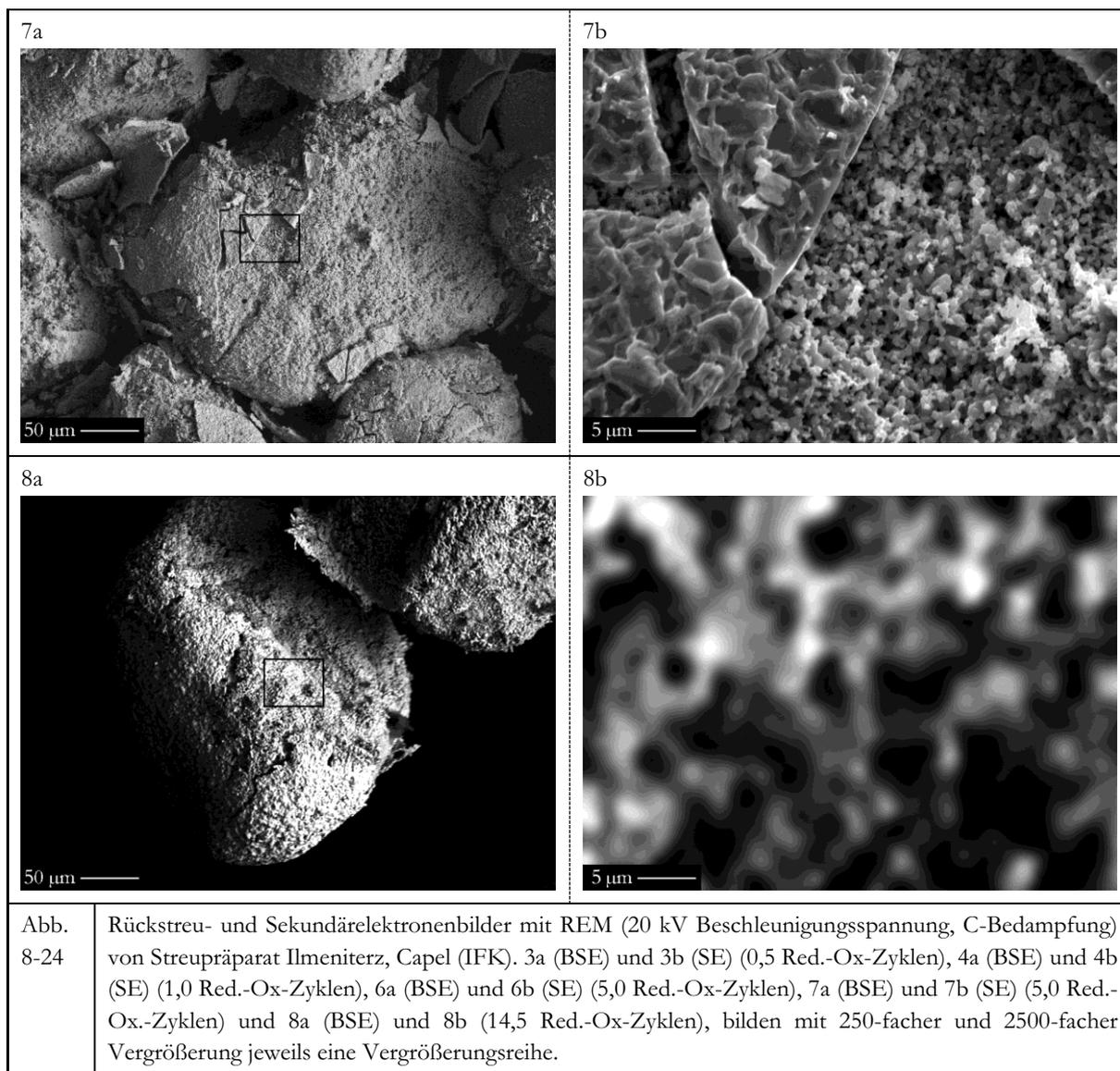


Die Probe Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA) zeigt nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen fast ausschließlich Bruchstücke von Ooiden, die teilweise Risse aufweisen (s. Abb. 8-23 3a). Die augenfälligsten Veränderungen ggü. der aufbereiteten Rohprobe (s. Abb. 6-3 b) ist das Auftreten einer leichten Kantenrundung und im Elementkontrast weiß erscheinende Kristalle im μm -Bereich, die den Ooid-Oberflächen aufgewachsen sind. Die Oberflächen zeigen in Abb. 8-23 3b zahlreiche Poren und auch Risse. Die aufgewachsenen Kristalle sind an ihren glatten Oberflächen zu erkennen. Nach 5,0 Red.-Ox.-Zyklen (s. Abb. 8-23 4a) ist die Kantenrundung deutlich fortgeschritten. Viele Körner zeigen teilweise weit ins Korninnere reichende breite Risse, wie bspw. der Partikel am linken Bildrand. Aber auch der Partikel im Zentrum lässt feine Risse in seiner Oberfläche er-

kennen. Am rechten Bildrand ist ein Korn zu sehen, bei dem eine Abplatzung vorliegt. Die sichtbare Oberfläche der Körner birgt demnach einen Kern in ihrem Inneren. Abb. 8-23 4b zeigt die äußerste Schicht der Partikel in der Vergrößerung, die einige Poren und feine Risse erkennen lässt.

8.3.3.12 Ilmeniterz, Capel (IFK) nach 0,0, 0,5, 1,0, 2,5 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Streupräparat





Ilmeniterz, Capel (IFK) zeigt schon nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen eine stark inhomogene rissige Oberfläche mit aufgewachsenen Kristallen (s. Abb. 8-24 3a). Auch bei nur 250-facher Vergrößerung sind Risse in den Körnern erkennbar. Diese haben ihre ursprüngliche Form beibehalten und zeigen dahingehend keinen Unterschied zur aufbereiteten Rohprobe (s. Abb. 6-4 a). Nach einem Red.-Ox.-Zyklus zeigt sich eine deutliche Zunahme breiter Risse (s. Abb. 8-24 4a), wie bspw. die Körner am linken bzw. rechten Bildrand. Auch in Abb. 8-24 4b sind feine Risse zu sehen. Besonders ins Auge fällt das starke Kristallwachstum an der Kornoberfläche. Der Kristallrasen zeigt eine hohe Porosität und Risse unbekannter Tiefe. 5,0 Red.-Ox.-Zyklen haben die Probe dahingehend verändert, dass einige Partikel miteinander verwachsen sind, was bspw. am rechten Bildrand zu sehen ist (s. Abb. 8-24 6a). In der 2500-fachen Vergrößerung zeigt die Oberfläche wabenartige Strukturen mit hoher Porosität, die deutlich weniger fein ausgebildet sind als in Abb. 8-24 3b und Abb. 8-24 4b. Probe Nr. 7 wurde ebenfalls mit 5,0 Red.-Ox.-Zyklen erzeugt. Die Abb. 8-24 7a und Abb. 8-24

7b ergänzen die Probe Nr. 6 dahingehend, dass das Korn in der Bildmitte die wabenartige Oberfläche zwar ebenso zeigt, diese jedoch tlw. abgeplatzt ist und somit den Blick in den Kern des Korns im rechten Teil von Abb. 8-24 7b freigibt. Hier wiederum zeigen sich Kristalle im μm -Bereich, die eine hohe Porosität aufweisen. Nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen sind auch hier teilweise miteinander verwachsene Körner zu sehen. Die Oberfläche zeigt deutliche Risse und Poren (s. Abb. 8-24 8a und Abb. 8-24 8b).

8.3.4 Veränderungen der Mineralphasen an den Kornoberflächen der reduzierten bzw. oxidierten Proben mit den aufbereiteten Rohproben mittels Mikro-Raman-Spektroskopie am Streupräparat

Die mittels Mikro-Raman-Spektroskopie zu untersuchenden Streuproben wurden gemäß Beschreibung in Kapitel 5.3.5.2 präpariert und wie in Kapitel 5.3.5.4 beschrieben, mit dem Ramanmikroskop untersucht. Die Ergebnisse für die Magnetit-, Hämatit und Nebengestein-dominierten Eisenerze sind in Tab. 8-17 zusammengestellt, die vom Mineralbestand tlw. anders zusammengesetzten Ergebnisse der Ilmenit-dominierten Eisenerze in Tab. 8-18.

8.3.4.1 Magnetit-dominierte Eisenerze nach 0,0 bis 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Streupräparat

Magnetiterz, Maphoha (RSA) zeigt nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen und einer Reduktionsdauer von ca. 12 Minuten elementares Eisen, Hämatit, Pseudobrookit, Graphit und amorphen Kohlenstoff. Magnetit war nicht mehr messbar. Nach einem Red.-Ox.-Zyklus lassen sich Magnetit und Pseudobrookit identifizieren. Die Hauptphase bildet hingegen Hämatit. Kohlenstoff ist nicht messbar. Nach 5,0 Red.-Ox.-Zyklen liegt eine mit Probe Nr. 2 analoge Mineralkonstellation vor. Nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen und einer Reduktionsdauer von ca. 11 Minuten liegt als einzig messbare Phase elementares Eisen vor.

Nach 0,0 Red.-Ox.-Zyklen liegt bei **Magnetiterz, Thạch Khê (SGA)** noch Magnetit vor, die Hauptphase bildet hingegen Hämatit. Nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen und einer Verweildauer von ca. 47 Minuten unter Methanatmosphäre in der TGA ist reiner hochgeordneter Kohlenstoff messbar. Bei einer Reduktionsdauer von ca. 18 Minuten wie bei Probe Nr. 3 sind hingegen elementares Eisen, Magnetit, als Hauptphase amorpher Kohlenstoff, aber auch Graphit messbar. Nach einem Red.-Ox.-Zyklus dominiert Hämatit, aber auch Magnesiumoxid konnte nachgewiesen werden. Auch nach 5,0 Red.-Ox.-Zyklen dominiert Hämatit, zudem liegt Magnetit vor. Nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen bildet Magnetit die Hauptphase. Elementares Eisen ist nachweisbar.

Magnetiterz, Afrika (DH) zeigt nach 0,0 Red.-Ox.-Zyklen als Hauptphase Hämatit; Magnetit kann nicht mehr nachgewiesen werden. Nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen zeigt sich erstmals das Mineral Wüstit, neben amorphem C, als Hauptphase. Die Reduktionsdauer war mit ca. 53 Minuten sehr lang. Probe Nr. 3 mit einem Red.-Ox.-Zyklus liefert als Hauptphase Hämatit, Magnetit ist nachweisbar. Nach 5,0 Red.-Ox.-Zyklen bildet Hämatit die Hauptphase (Probe Nr. 4). Probe Nr. 5 wurde nicht untersucht. Probe Nr. 6 zeigt nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen nur Wüstit.

Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK) zeigt, wie die bislang mit 0,0 Red.-Ox.-Zyklen untersuchten Proben der Klasse der Magnetit-dominierten Eisenerze (Magnetiterz, Thạch Khê (SGA) und Magnetiterz, Afrika (DH)) Hämatit als Hauptphase. Quarz ist messbar. Nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen dominiert amorpher C, bei Probe Nr. 2 ist darüber hinaus Magnetit nachweisbar. Probe Nr. 3 wurde ca. 46 Minuten lang reduziert, weshalb andere Minerale von Kohlenstoff überdeckt worden sein könnten. Nach 1,0 und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen zeigt sich Hämatit als Hauptphase, bei Probe Nr. 4 wurde zudem nachrangig Magnetit nachgewiesen.

8.3.4.2 Hämatit-dominierte Eisenerze nach 0,0 bis 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Streupräparat

Hämatiterz, Baffinland (SGA) als hier erste zu untersuchende Probe aus der Klasse der Hämatit-dominierten Eisenerze zeigt nach 0,0 Red.-Ox.-Zyklen ein mit den oben besprochenen Proben der Klasse der Magnetit-dominierten Eisenerze bei gleicher Zyklenzahl identisches Ergebnis: Hämatit bildet die Hauptphase. Nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen (Probe Nr. 2) und einer Reduktionsdauer im Standardbereich dominiert Magnetit über amorphem Kohlenstoff, der ebenfalls nachgewiesen werden konnte. Probe Nr. 3 mit einer Reduktionsdauer von ca. 28 Minuten liefert als Hauptphasen Graphit, eine Zwischenstufe angesiedelt zwischen Graphit und amorphem Kohlenstoff. Amorpher Kohlenstoff konnte überdies gemessen werden, elementares Eisen wird vermutet. Nach einem Red.-Ox.-Zyklus liegt analog zu allen Proben der Klasse der Magnetit-dominierten Eisenerze Hämatit als Hauptphase vor. Ebenso wurde Magnetit bestimmt. Im Vergleich mit den Proben der vorigen Klasse zeigt sich nach 5,0 Red.-Ox.-Zyklen als Hauptphase auch hier Hämatit, bei Probe Nr. 5 auch Quarz. Nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen zeigt sich erneut Quarz, in der Hauptmasse Wüstit und vereinzelt elementares Eisen.

Hämatiterz, Sishen (TK) zeigt nach 0,0 Red.-Ox.-Zyklen Hämatit und nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen (Probe Nr. 2) Magnetit, amorpher Kohlenstoff ist nachweisbar. Probe Nr. 3, die ebenfalls 0,5 Red.-Ox.-Zyklen erfuhr, wurde deutlich länger reduziert als Probe Nr. 2 und zeigt als Hauptphase Graphit. Amorpher Kohlenstoff ist zudem messbar. Nach einem Red.-Ox.-Zyklus zeigt sich Hämatit,

wie auch nach 5,0 Red.-Ox.-Zyklen. Wüstit, wie in der vorigen Probe, bildet nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen die Hauptphase.

Die Probe **Roter Glaskopf, Toulkine (IMI)** zeigt nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen und einer Reduktion von einer Dauer von 21 Minuten an den Kornoberflächen Graphit. Nach 1,0 und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen dominiert Hämatit, nach und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen erneut Wüstit. Elementares Eisen ist bei Probe Nr. 4 vorhanden.

Auch **MIOX ME400, Waldenstein (KMI)** liefert nach 0,0 Red.-Ox.-Zyklen als Hauptphase Hämatit. Der Versuch mit 0,5 Red.-Ox.-Zyklen wurde dreimal mit etwas unterschiedlichen Reduktionsdauern durchgeführt. Probe Nr. 2 zeigt Magnetit und Hämatit, Probe Nr. 3 Graphit als Hauptphase und amorphen Kohlenstoff und Probe Nr. 4 elementares Eisen als Hauptphase, zudem wurden Graphit und Graphen nachgewiesen. Nach 1,0 und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen dominiert jeweils Hämatit. Nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen liegt als Hauptphase elementares Eisen vor; Wüstit ist nachweisbar.

Nach 0,0 Red.-Ox.-Zyklen zeigt **Hämatiterz, Norwegen (DH)** als Hauptphase Hämatit. Auch Quarz konnte nachgewiesen werden. Probe Nr. 2 erfuhr 0,5 Red.-Ox.-Zyklen mit einer Reduktionsdauer von ca. 21 Minuten. Graphit dominiert deutlich vor Hämatit und amorphem Kohlenstoff. Die Messung mit einem Red.-Ox.-Zyklus wurde zweimal durchgeführt. Probe Nr. 3 liefert als Hauptphase Hämatit, Probe Nr. 4, die für eine Dauer von ca. 30 Minuten reduziert wurde, ebenso, zusätzlich Quarz; Eisen wird vermutet. Nach 5,0 Red.-Ox.-Zyklen liegt als Hauptphase Hämatit vor; Magnetit ist nachweisbar. Nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen dominiert Magnetit.

8.3.4.3 Nebengestein-dominierte Eisenerze nach 0,0 bis 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Streupräparat

Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA), zusammen mit Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA) ein Vertreter der Klasse der Nebengestein-dominierten Eisenerze zeigt nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen und einer mit ca. 40 Minuten lang gewählten Reduktionsdauer elementares Eisen als Hauptphase. Nach 1,0 und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen dominiert Hämatit. Graphit konnte ebenso ermittelt werden und liegt auch nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen vor; Magnetit dominiert hingegen klar.

Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA) wurde in zwei verschiedenen Versuchen mit 0,0 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA behandelt. Proben Nr. 1 und 2 zeigen jeweils Hämatit als Hauptphase. In Probe Nr. 2 wird Magnetit vermutet. Nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen liegt Magnetit vor, nach 5,0 Red.-Ox.-Zyklen Hämatit.

Probe Nr.	Bezeichnung	Anz. der Red.-Ox.- Zyklen	Finaler Red.-Ox.- Zyklus endet mit	Mineralbestand							Quarz	Graphit	Graphen	hochge- ordneter Kohlen- stoff	Zw.-stufe amorpher Kohlenstoff zu Graphit	amorpher Kohlen- stoff
				Eisen	Magnetit	Hämatit	Wüstit	Pseudo- brookit	Magne- sium- oxid							
1		0,5	Reduktion	+	-	+	-	+	-	-	+	-	-	-	-	
2	Magnetiterz,	1,0	Oxidation	-	+	++++	-	+	-	-	-	-	-	-	-	
3	Maphoha (RSA)	5,0	Oxidation	-	+	++++	-	+	-	-	-	-	-	-	-	
4		14,5	Reduktion	++++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1		0,0	Oxidation	-	+	++++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2		0,5	Reduktion	-	-	-	-	-	-	-	-	-	++++	-	-	
3	Magnetiterz,	0,5	Reduktion	+	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	++++	
4	Thạch Khê (SGA)	1,0	Oxidation	-	-	++++	-	-	+	-	-	-	-	-	-	
5		5,0	Oxidation	-	+	++++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
6		14,5	Reduktion	+	++++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1		0,0	Oxidation	-	-	++++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2		0,5	Reduktion	-	-	-	++++	-	-	-	-	-	-	-	+	
3	Magnetiterz,	1,0	Oxidation	-	+	++++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
4	Afrika (DH)	5,0	Oxidation	-	-	++++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
5		5,0	Oxidation	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
6		14,5	Reduktion	-	-	-	++++	-	-	-	-	-	-	-	-	
1		0,0	Oxidation	-	-	++++	-	-	-	+	-	-	-	-	-	
2	Magnetiterz,	0,5	Reduktion	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	++++	
3	Guelb el Rhein	0,5	Reduktion	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	++++	
4	(TK)	1,0	Oxidation	-	+	++++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
5		5,0	Oxidation	-	-	++++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1		0,0	Oxidation	-	-	++++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2		0,5	Reduktion	-	++++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	
3	Hämatiterz,	0,5	Reduktion	+(1)	-	-	-	-	-	-	++++	-	-	++++	+	
4	Baffinland (SGA)	1,0	Oxidation	-	+	++++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
5		5,0	Oxidation	-	-	++++	-	-	-	+	-	-	-	-	-	
6		14,5	Reduktion	+	-	-	++++	-	-	+	-	-	-	-	-	
1		0,0	Oxidation	-	-	++++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2		0,5	Reduktion	-	++++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	
3	Hämatiterz,	0,5	Reduktion	-	-	-	-	-	-	++++	-	-	-	-	+	
4	Sishen (TK)	1,0	Oxidation	-	-	++++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
5		5,0	Oxidation	-	-	++++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
6		14,5	Reduktion	-	-	-	++++	-	-	-	-	-	-	-	-	
1		0,5	Reduktion	-	-	-	-	-	-	++++	-	-	-	-	-	
2	Roter Glaskopf,	1,0	Oxidation	-	-	++++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
3	Toulkine (MI)	5,0	Oxidation	-	-	++++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
4		14,5	Reduktion	+	-	-	++++	-	-	-	-	-	-	-	-	
1		0,0	Oxidation	-	-	++++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2		0,5	Reduktion	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
3	MIOX ME 400,	0,5	Reduktion	-	-	-	-	-	-	++++	-	-	-	-	+	
4	Waldenstein	0,5	Reduktion	++++	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	
5	(KMI)	1,0	Oxidation	-	-	++++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
6		5,0	Oxidation	-	-	++++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
7		14,5	Reduktion	++++	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	
1		0,0	Oxidation	-	-	++++	-	-	-	+	-	-	-	-	-	
2		0,5	Reduktion	-	-	+	-	-	-	-	++++	-	-	-	+	
3	Hämatiterz,	1,0	Oxidation	-	-	++++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
4	Norwegen (DH)	1,0	Oxidation	+(1)	-	++++	-	-	-	+	-	-	-	-	-	
5		5,0	Oxidation	-	+	++++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
6		14,5	Reduktion	-	++++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1		0,5	Reduktion	++++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2	Bändereisenerz,	1,0	Oxidation	-	-	++++	-	-	-	+	-	-	-	-	-	
3	Bogalatladi (RSA)	5,0	Oxidation	-	-	++++	-	-	-	+	-	-	-	-	-	
4		14,5	Reduktion	-	++++	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	
1	Oolithisches	0,0	Oxidation	-	-	++++	-	-	-	+	-	-	-	-	-	
2	Eisenerz,	0,0	Oxidation	-	+(1)	++++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
3	Haverlahwiese	0,5	Reduktion	-	++++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
4	(SGA)	5,0	Oxidation	-	-	++++	-	-	-	5,0	Oxidation	-	-	-	-	

Legende:

Phase identifiziert = +, Hauptphase = +++++

Eisen: Fe; Magnetit: Fe₃O₄; Hämatit: Fe₂O₃; Wüstit: Fe_{1-x}O; Pseudobrookit: Fe₂TiO₅; Magnesiumoxid: MgO; Quarz: SiO₂; Graphit, Graphen, hochgeordneter Kohlenstoff, Zwischenstufe amorpher Kohlenstoff Graphit, amorpher Kohlenstoff: C

Tab. 8-17 Ergebnisse der Mikro-Raman-Spektroskopie der Oberfläche von Streupräparaten der Magnetit-, Hämatit- und Nebengestein-dominierten Eisenerze nach 0,0 bis 14,5 Ox.-Red.-Zyklen. Grau hinterlegt sind Minerale, die CLC-aktive Komponenten enthalten. ⁽¹⁾ weist auf eine Unsicherheit in der eindeutigen Identifikation der betreffenden Phase hin.

8.3.4.4 Ilmenit-dominierte Eisenerze nach 0,0 bis 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Streupräparat

Ilmeniterz, Capel (IFK) zeigt als Vertreter der Ilmenit-dominierten Eisenerze in Tab. 8-18 nach 0,0 Red.-Ox.-Zyklen Hämatit als Hauptphase, aber auch Pseudobrookit und Rutil. Die zweifach ausgeführte Untersuchung mit 0,5 Red.-Ox.-Zyklen liefert für Probe Nr. 2 und eine Reduktionsdauer von ca. 15 Minuten amorphen Kohlenstoff als Hauptphase, zudem elementares Eisen, Magnetit, Hämatit und Ilmenit. Für eine Reduktionsdauer von ca. 21 Minuten (Probe Nr. 3) dominieren Graphit und amorpher Kohlenstoff. Nach einem Red.-Ox.-Zyklus ist Hämatit als Hauptphase, zudem Magnetit messbar. Probe Nr. 5 zeigt nach 2,5 Red.-Ox.-Zyklen und einer sehr langen Reduktion Graphit. Die Proben Nr. 6 und 7 wurden jeweils 5,0 Red.-Ox.-Zyklen ausgesetzt, Probe Nr. 6 mit Standardwerten, bei Probe Nr. 7 waren die Reduktionsdauern teilweise bis ca. 23 Minuten lang. In beiden Proben ist Magnetit vorhanden. Auch Hämatit dominiert in beiden. Anatas ist als weitere Hauptphase neben Hämatit in Probe Nr. 6 messbar. Nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen ist als Hauptphase Graphit auszumachen, auch Magnetit ist messbar.

Probe Nr.	Bezeichnung	Anz. der Red.-Ox.- Zyklen	Finaler Red.-Ox.- Zyklus endet mit	Mineralbestand								
				Eisen	Magnetit	Hämatit	Ilmenit	Pseudo- brookit	Rutil	Anatas	Graphit	amorpher Kohlen- stoff
1		0,0	Oxidation	-	-	+++++	-	+	+	-	-	-
2		0,5	Reduktion	+	+	+	+	-	-	-	-	+++++
3		0,5	Reduktion	-	-	-	-	-	-	-	+++++	+++++
4	Ilmeniterz,	1,0	Oxidation	-	+	+++++	-	-	+	-	-	-
5	Capel (IFK)	2,5	Reduktion	-	-	-	-	-	-	-	+++++	-
6		5,0	Oxidation	-	+	+++++	-	-	-	+++++	-	-
7		5,0	Oxidation	-	+	+++++	-	-	-	-	-	-
8		14,5	Reduktion	-	+	-	-	-	-	-	+++++	-

Legende:
Phase identifiziert = +, Hauptphase = +++++
Eisen: Fe; Magnetit: Fe₃O₄; Hämatit: Fe₂O₃; Ilmenit: FeTiO₃; Pseudobrookit: Fe₂TiO₅; Anatas, Rutil: TiO₂;
Graphit, amorpher Kohlenstoff: C

Tab. 8-18	Ergebnisse der Mikro-Raman-Spektroskopie der Oberfläche von Streupräparaten der Ilmenit-dominierten Eisenerze nach 0,0 bis 14,5 Ox.-Red.-Zyklen. Grau hinterlegt sind Minerale, die CLC-aktive Komponenten enthalten.
-----------	---

8.3.5 Ergebnisse der Auflicht- und Rasterelektronenmikroskopie, der EDS-Messungen mittels Elektronenstrahlmikrosonde und mit deren WDS-System erstellten WDS-Elementverteilungskarten zur Bestimmung der Veränderung in Textur und Mineralbestand der reduzierten bzw. oxidierten Proben ggü. den aufbereiteten Rohproben am Dickschliff

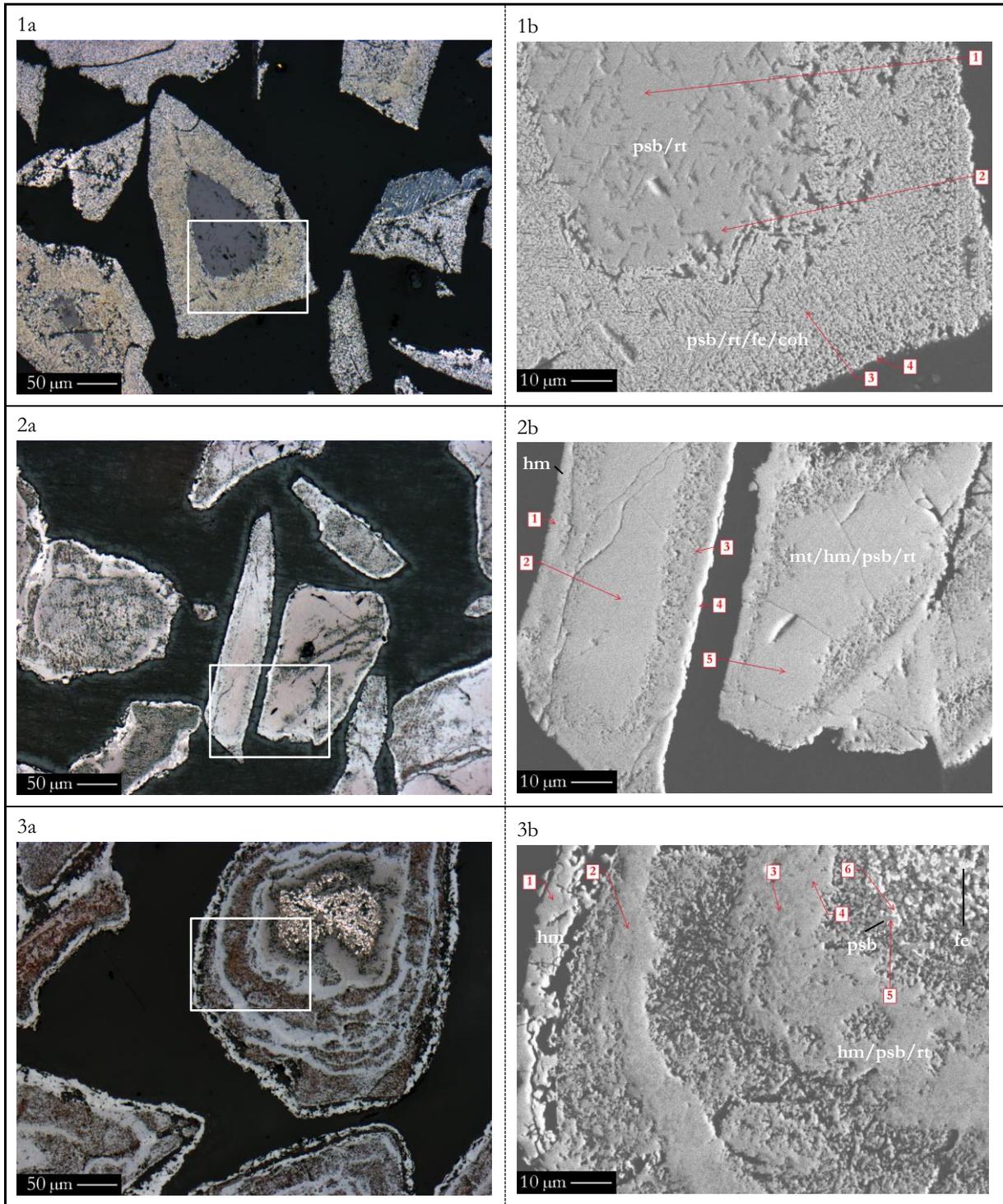
Die in der TGA im Zuge der Hauptstudie erzeugten Produkte wurden analog der Vorstudie nach erfolgter Dickschliffpräparation unter Auflicht mit einfach polarisiertem Licht (Kennung „a“) gemäß Kapitel 5.3.5.2 und in der Vergrößerung im Rückstreuelektronenbild mittels REM (Kennung „b“), wie in Kapitel 5.3.5.6 beschrieben, untersucht. Aus diesen Bildern ausgewählte repräsentative Bereiche wurden mittels EDS in der EMS auf ihre Elementzusammensetzung durch Vollanalysen punktuell gemessen (s. Kap. 5.3.5.7), um Aussagen über Veränderungen gegenüber den aufbereiteten Rohproben treffen zu können, die durch Erhitzen und Atmosphärenwechsel zustande kamen. Die roten Markierungen in den Rückstreuelektronenbildern bezeichnen Regionen, in denen EDS-Messungen durchgeführt worden sind. Diese sind getrennt nach Ergebnissen unter Einbeziehung des gemessenen O₂-Gehaltes und dem von der Software errechneten. Standardmäßig werden im Gegensatz zu den Kapiteln 6.9.1 und 7.2.4 Messungen mit gemessenen O₂-Gehalten verwendet, da Messungen mit softwareseitig errechneten in vielen Fällen einen großen Fehler bei den Fe-Gehalten aufweisen und bspw. keine eindeutige Unterscheidung der Eisenoxide untereinander und selbst elementarem Eisen zulassen. Gleichwohl fallen die Fe-Gehalte bei gemessenem O₂-Gehalt tlw. etwas höher aus, als sie rechnerisch sein sollten. Die ermittelten Fe-Gehalte lassen sich dennoch einer Mineralphase zuordnen, da deren Niveau stets unverändert hoch ausfällt und somit identisch große Unterschiede der Fe-Gehalte die Differenzierung in die Mineralphasen erlauben. Die Messungen mit softwareseitig errechneten O₂-Gehalten befinden sich daher in den Anlagen; für Mineralphasen, die kein Eisen enthalten, sind diese Messwerte aber durchaus relevant. Zusätzlich wurden Elementverteilungskarten mit dem WDS-System der EMS mit 15 kV Beschleunigungsspannung und 15 nA Strahlstromstärke aufgenommen und wie in Kapitel 5.3.5.7 beschrieben, koloriert und mittels ImageJ (vgl. Rasband 2015) bearbeitet, welche die in den EDS-Punktmessungen gewonnenen Erkenntnisse ergänzen sollen. Bei den erfassten Elementen handelt es sich, je nach Messung, um maximal fünf der folgenden Elemente: Fe, Ti, Al, Mg, Mn, Cr, Si, Ca und K. Die möglichen Spektrometerbelegungen sind Tab. 0-24 im Anhang zu entnehmen. Wenn vom Vorkommen reiner Elemente an einem Messpunkt gesprochen wird, können an diesem weitere, nicht mit WDS gemessene, wie bspw. Sauerstoff, vorliegen. Die in den EDS-Punktmessungen gemessenen O₂-Gehalte erlauben die Ergänzung der Elementverteilungskarten um die Information, ob die separat voneinander gemessenen Elemente als Oxide oder tatsächlich in elementarer

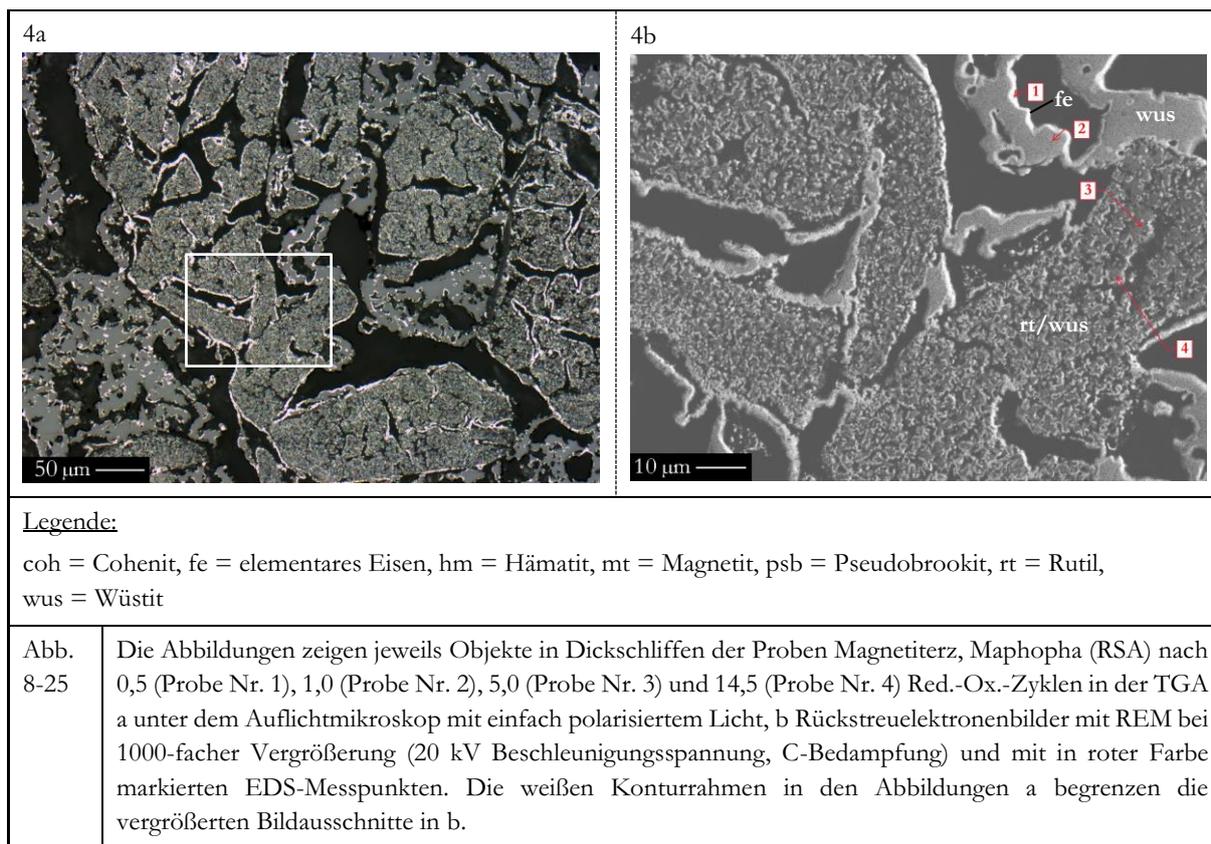
Form vorliegen. Die Frage ist insbesondere für die Identifikation von elementarem Eisen relevant, wie es bei der Reduktion von Sauerstoffträgern beobachtet wird. Carbide sind indes nicht direkt bestimmbar, da die Kohlenstoffbeschichtung der Dickschliffe die Messwerte verfälscht. Die grafische Darstellung der EDS-Spektren kann bei erhöhtem Kohlenstoffpeak, der die Peakhöhe der Kohlenstoffbedampfung übertrifft, Rückschlüsse darauf liefern, ob die Sauerstoffträger bei der Reduktion mglw. Carbide oder Kohlenstoffmodifikationen gebildet haben. Ergänzend zur Beschreibung der äußersten Schicht der Sauerstoffträger kann ein Vergleich mit den Ergebnissen der Mikro-Raman-Spektroskopie erforderlich sein (s. Kap. 8.3.4).

8.3.5.1 Magnetitertz, Maphopha (RSA) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Dickschliff

Die in der Abb. 8-25 unter Auflicht und im Rückstreuelektronenbild nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA dargestellte Probe Magnetitertz, Maphopha (RSA) zeigt bereits nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen und einer Reduktionsdauer von ca. 12 Minuten unter Auflicht (s. Abb. 8-25 1a) deutliche Veränderungen ggü. der aufbereiteten Rohprobe (s. Abb. 6-5 1a), so ist nun bei mehreren Körnern ein Schalenbau mit relativ homogenem Kern mit geringem Porenvolumen und einer Kruste mit zum Rand größer werdendem Porenvolumen erkennbar. Die Korngrößenverteilung entspricht mit Durchmessern zwischen 50 und 250 μm den bei der aufbereiteten Rohprobe gemessenen. In Abb. 8-25 1b sind aufgrund des Elementkontrasts im Rückstreuelektronenbild die unter Auflicht beobachteten zwei Phasen ebenso voneinander zu unterscheiden. Die EDS-Daten in Tab. 8-12 zeigen bei softwareseitig errechneten O_2 -Gehalten keine signifikanten Unterschiede zwischen den Messwerten der Messpunkte 1 bis 4, wie Fe-Gehalte zwischen 54,5 und 55,6 Gew.-% belegen. Die Messwerte in Tab. 8-19 mit gemessenen O_2 -Werten zeigen hingegen deutliche Unterschiede. Im Kernbereich liegen die Fe-Gehalte bei 65,7 und 65,8 Gew.-%, die Ti-Gehalte bei 10,6 und 11,3 Gew.-% und die O_2 -Gehalte bei 19,9 und 19,2 Gew.-% (Messpunkte 1 und 2), im Randbereich hingegen bei 75,8 und 75,1 Gew.-% Fe, 13,4 und 13,8 Gew.-% Ti und nur noch 6,64 und 6,67 Gew.-% O_2 . Insbesondere bei den Messpunkten 3 und 4 zeigt sich in der grafischen Darstellung des EDS-Spektrums, dass der Kohlenstoffpeak über die durch die Kohlenstoffbedampfung erwartbare Höhe hinausreicht. Die WDS-Elementverteilungskarten (s. Abb. 8-26 1) (Probe Nr. 1), mit Spektrometerbelegung 1 gemessen, zeigen im Kern Eisen und Titan, eine Ti-reiche Zwischenschicht, die den Kern von einer Fe-reicheren Randzone mit signifikantem Ti-Gehalt, der dem im Kern gemessenen entspricht, trennt, was die Beobachtungen mittels EDS unterstreicht. Die Messergebnisse aus Tab. 8-19 zeigten, dass an allen Messpunkten der Proben Nr. 1 bis 4 O_2 gemessen werden konnte, weshalb in der Elementverteilungskarte Fe- und Ti-Oxide vorliegen. Es scheint

sich um Mischanalysen zu handeln. Die Körner könnten gemäß XRD-Analyse (s. Tab. 8-5) aus den Mineralen Pseudobrookit, Rutil, elementarem Eisen und Cohenit aufgebaut sein. Die beiden letztgenannten treten insbesondere in der Kruste auf. Mittels Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-17) ließ sich an der Kornoberfläche elementares Eisen, Hämatit, Pseudobrookit, Graphit und amorpher Kohlenstoff nachweisen.





Nach einem Red.-Ox.-Zyklus (s. Abb. 8-25 2a) ist der Schalenbau von Probe Nr. 1 um eine dritte erweitert worden, welche die Körner umschließt. Die Proben zeigen diese unter Auflicht mit hohem Reflexionsvermögen. Diese weist im Messpunkt 1 mit 72,8 Gew.-% Fe und im Messpunkt 4 mit 74,2 Gew.-% hohe Fe-Gehalte auf, aber auch relativ geringe Ti-Gehalte mit 3,22 Gew.-% und 2,02 Gew.-%. Auch hier wurden wieder die EDS-Messungen mit gemessenem O₂-Gehalt verwendet (s. Tab. 8-19). Die poröse Phase zeigt im Messpunkt 3 ähnliche Werte wie bei der zuvor besprochenen. Im Durchlicht (nicht abgebildet) ist sie im Gegensatz zu den anderen Phasen durchscheinend. Im Kern der Körner liegen die Fe-Gehalte in den Messpunkten 2 und 5 bei 61,6 Gew.-% und 62,3 Gew.-%, die Ti-Konzentrationen bei 12,6 Gew.-% und 13,4 Gew.-%. Die WDS-Elementverteilungskarten (s. Abb. 8-26 1) (Probe Nr. 2) wurden mit Spektrometerbelegung 2 gemessen. Es gilt für die Probe Nr. 2, dass die gemessenen Elemente als Oxide vorliegen. In Abb. 8-25 2 (Probe Nr. 2) zeigt sich eine Kruste aus reinem Eisenoxid, der sich eine Zone anschließt, in welcher neben Eisen auch Titan nachweisbar ist. Diese Zone reicht bis zum Kern des Kornes. In diesem nimmt die Konzentration des Eisens wieder zu; Titan kann aber auch dort weiterhin nachgewiesen werden (vgl. Tab. 8-19 2). Abweichend zu den EDS-Analysen konnte mittels WDS im Randbereich kein Titan nachgewiesen werden. Die Körner könnten gemäß XRD-Analyse (s. Tab. 8-5) aus den Mineralen Magnetit, Hämatit, Pseudobrookit und Rutil aufgebaut sein. Die Kruste kann als Hämatit bestimmt werden, was die Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-17) bestätigt.

Magnetit und Pseudobrookit waren zudem nachweisbar. Alle anderen Analysen liefern Belege dafür, dass Magnetit, Pseudobrookit, Rutil und auch Hämatit fein verteilt unter der Hämatit-Kruste vorliegen müssen. Die poröse Phase enthält Rutil, was ihre Lichtdurchlässigkeit belegt. Die Korngrößenverteilung entspricht weiterhin mit Durchmessern zwischen 50 und 250 µm der bei der aufbereiteten Rohprobe gemessenen.

Pro- be Nr.	Anz. der Red.-Ox.- Zyklen	Finaler Red.-Ox. Zyklus endet mit	Mess- punkt Nr.	O	Si	Al	Fe	Mg	Ti	Mn	Total	Anzahl der Mess. (n)
				(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	
1	0,5	Reduktion	1	19,9	0,18	2,13	65,7	0,97	10,6	0,52	100	7
			2	19,2	0,18	1,93	65,8	0,97	11,3	0,55	100	5
			3	6,64	0,16	2,24	75,8	1,02	13,4	0,70	100	5
			4	6,67	0,21	2,54	75,1	1,21	13,8	0,49	100	8
			5	4,63	0,15	1,68	82,2	1,10	9,7	0,49	100	5
2	1,0	Oxidation	1	21,7	0,23	1,10	72,8	0,85	3,22	0,58	100	6
			2	21,8	0,19	2,29	61,6	1,01	12,6	0,59	100	5
			3	22,1	0,24	2,38	59,7	1,10	14,5	–	100	5
			4	21,5	0,21	1,04	74,2	0,83	2,02	0,60	100	5
			5	21,2	0,20	1,94	62,3	0,63	13,4	0,58	100	8
3	5,0	Oxidation	1	21,8	0,19	0,19	75,3	1,63	0,48	1,70	101	3
			2	23,5	0,18	2,29	62,2	0,77	11,1	–	100	3
			3	24,9	0,19	3,49	45,1	1,13	25,0	0,39	100	3
			4	20,5	0,25	1,33	67,0	0,76	9,76	0,59	100	3
			5	21,5	0,18	4,14	49,5	1,31	22,6	0,81	100	3
			6	1,73	0,18	0,62	94,7	0,13	2,64	–	100	3
4	14,5	Reduktion	1	5,20	0,31	0,11	93,6	0,13	0,55	–	100	4
			2	16,3	0,23	0,29	80,9	0,91	1,00	0,56	100	3
			3	19,2	0,18	4,46	33,9	1,61	39,5	1,17	100	3
			4	20,4	0,17	3,93	32,4	1,54	40,5	1,19	100	4

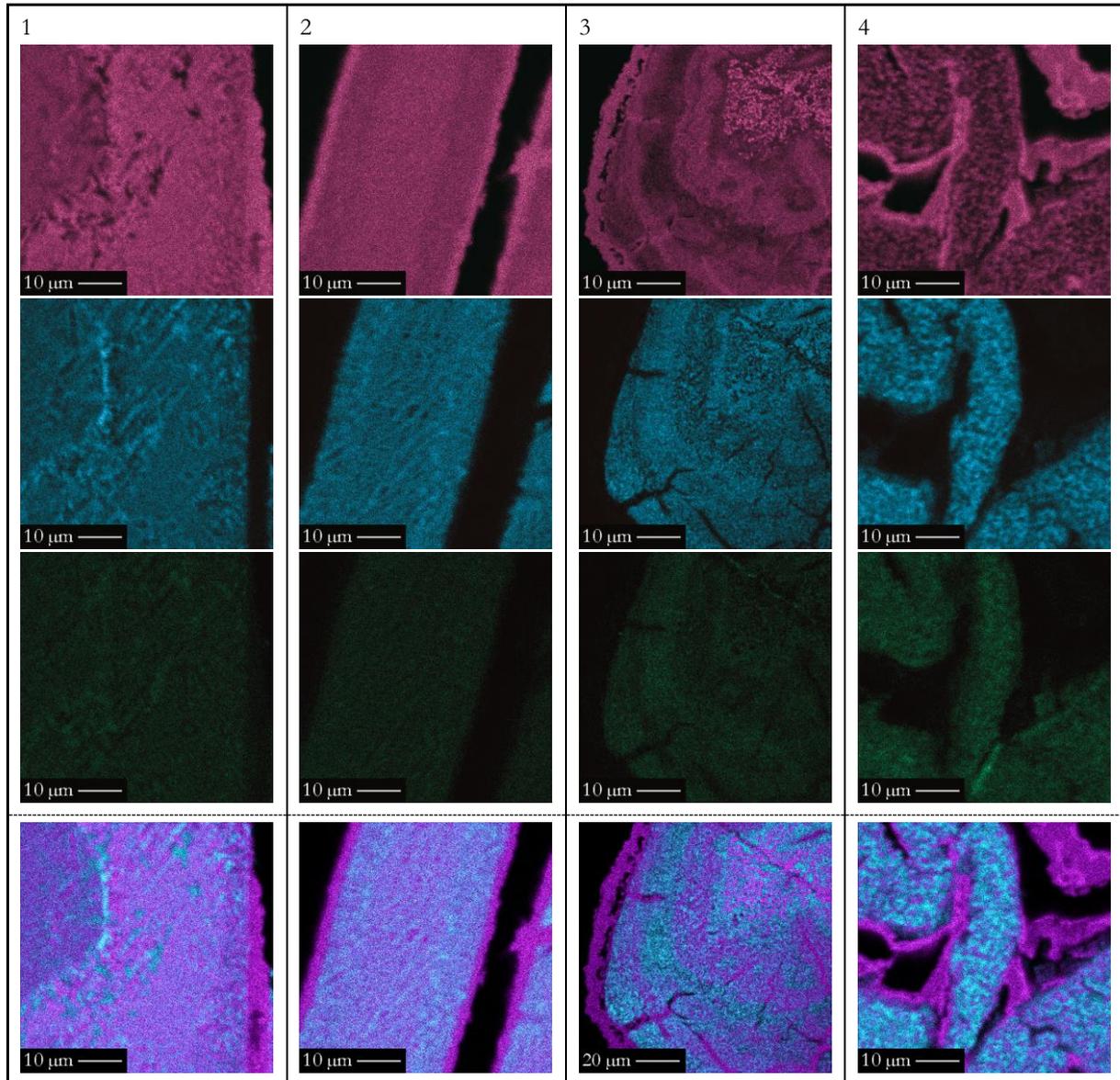
Tab. 8-19 EDS-Punktmessungen der Probe Magnetit, Maphopha (RSA) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen).
Die Sauerstoffgehalte wurden gemessen.

Nach 5,0 Red.-Ox.-Zyklen zeigen sich weitere Schalen unter Auflicht (s. Abb. 8-25 3a). Die Korndurchmesser haben sich durch die Verwachsung vieler Körner erhöht. Die Körner sind vergleichbar aufgebaut, das Korn rechts oben zeigt hingegen abweichend einen inhomogenen Kern mit Bereichen sehr hoher Fe-Gehalte von 94,7 Gew.-% bei gemessenem O₂-Gehalt und niedrigen Ti-Gehalten von 2,64 Gew.-% (Messpunkt 6) mit hohem Reflexionsvermögen unter Auflicht und umgekehrt mit 49,5 Gew.-% Fe und 22,6 Gew.-% Ti im Messpunkt 5. Gemäß XRD-Analyse (s. Tab. 8-5) kann die Probe aus den Mineralen Hämatit, Pseudobrookit und Rutil aufgebaut sein. In Messpunkt 5 kann Pseudobrookit nachgewiesen werden. Am Kornrand treten hohe Fe-Gehalte von 75,3 Gew.-% und niedrige Ti-Gehalte von 0,48 Gew.-% (Messpunkt 1) auf, was für Hämatit spricht. Die Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-17) bestätigt Hämatit als Hauptmineralphase an der Kornoberfläche und liefert ein von Probe Nr. 2 her bekanntes Ergebnis. Auch Magnetit

und Pseudobrookit waren nachweisbar. Die äußerste Schale scheint sich von den darunterliegenden zu lösen, so dass sich Hohlräume von mehreren 10er-Mikrometern Längserstreckung zeigen. Die dazwischenliegenden annähernd porenfreien Bereiche mit den Messpunkten 2, 3 und 4 zeigen in den helleren Bereichen mit 62,2 Gew.-% (Messpunkt 2) und 67,0 Gew.-% (Messpunkt 4) ggü. den dunkleren mit 45,1 Gew.-% (Messpunkt 3) höhere Fe-, aber mit 11,1 Gew.-% und 9,76 Gew.-% ggü. 25,0 Gew.-% niedrigere Ti-Werte. Diese Analysen liefern Belege dafür, dass Pseudobrookit, Rutil und auch Hämatit fein verteilt unter dieser Hämatit-Kruste vorliegen müssen. Diese porenfreien Bereiche wechseln sich mit porenreichen ab, die im Durchlicht (nicht abgebildet) durchscheinend sind. Die WDS-Elementverteilungskarten in Abb. 8-26 3 (Probe Nr. 3) wurden mit Spektrometerbelegung 2 erstellt und machen den Schalenbau des Partikels sichtbar, so ist die äußerste Schicht, die sich partiell vom Kern abgelöst hat, sehr Fe-reich; Titan ist nicht nachweisbar. Dieser Hülle folgt eine Ti-reiche Schicht mit erhöhtem Mg-Gehalt, der wieder eine Fe-reiche folgt, was sich bis zum Zentrum so fortsetzt, in dem ein Ti-reicher Bereich Körnchen elementaren Eisens in μm -Größe eingebettet hat. Es zeigt sich, dass diese Körnchen kein Titan enthalten, wohingegen sich Eisen in allen Bereichen des gesamten Korns findet. Mit Ausnahme der Fe-Körnern im Kern liegen Oxide vor (vgl. Tab. 8-19 3).

Nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen (s. Abb. 8-25 4a) liegt der Schalenbau, wie er in den drei bislang besprochenen Proben beobachtet wurde, verändert dergestalt vor, dass sich um einen porösen Kern ohne weiteren Schalenbau eine Kruste gebildet hat. Auch sind die Körner miteinander verwachsen, was eine Aussage zu den Korndurchmessern nicht mehr zulässt. Die ursprüngliche Kornform ist nicht mehr erkennbar. Der Kern weist eine hohe Porosität auf und zeigt in der EDS-Analyse mit 33,9 Gew.-% (Messpunkt 3) und 32,4 Gew.-% (Messpunkt 4) relativ geringe Fe-, mit 39,9 Gew.-% und 40,5 Gew.-% hohe Ti- und ebenso mit ca. 4 Gew.-% hohe Al-Gehalte. Diese Bereiche sind von einer annähernd porenfreien und teilweise mit dem Kernbereich nicht mehr verbundenen Kruste umgeben, die in ihrem dunkleren Zentrum im Rückstreuelektronenbild (s. Abb. 8-25 4b) Fe- und Ti-Gehalte von 80,9 Gew.-% und 1,0 Gew.-% aufweisen (Messpunkt 2), an ihren hellen Rändern (Messpunkt 1) jedoch mit 93,6 Gew.-% die höchsten Fe-Gehalte aller Messungen und zugleich die niedrigsten Gehalte an allen weiteren gemessenen Elementen zeigt. Die Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-17) bestätigt elementares Eisen an der Kornoberfläche. Die grafische Auswertung der EDS-Daten ergab hingegen, dass der Peak von Kohlenstoff im Messpunkt 1 erhöht ist, was für ein Auftreten von Kohlenstoffmodifikationen oder Carbide spräche. Nachweisbar sind sie hingegen nicht. Gemäß XRD-Analyse (s. Tab. 8-5) kann die Probe aus elementarem Eisen, Wüstit und Rutil bestehen. Die WDS-Elementverteilungskarten von Probe Nr. 4 mit Spektrometerbelegung 3 durchgeführt (s. Abb. 8-26 4) bestätigen die obigen Beobachtung durch den hohen

Tonwert von Magenta, dass die porösen Kerne von einer Schicht aus Eisen umhüllt sind, die bei dunkleren Tonwerten oxidisch als Wüstit vorliegt, bei hohen hingegen als elementares Eisen (vgl. Tab. 8-19 4). Im Kern liegen Titan und Eisen als Oxide vor, ebenso Aluminium liegt in geringer Konzentration vor, wobei an Stellen mit hoher Fe-Konzentration wiederum die Ti-Konzentration niedriger ist und an Ti-reichen Stellen umgekehrt. Im Kern liegen folglich Rutil und Wüstit vor.



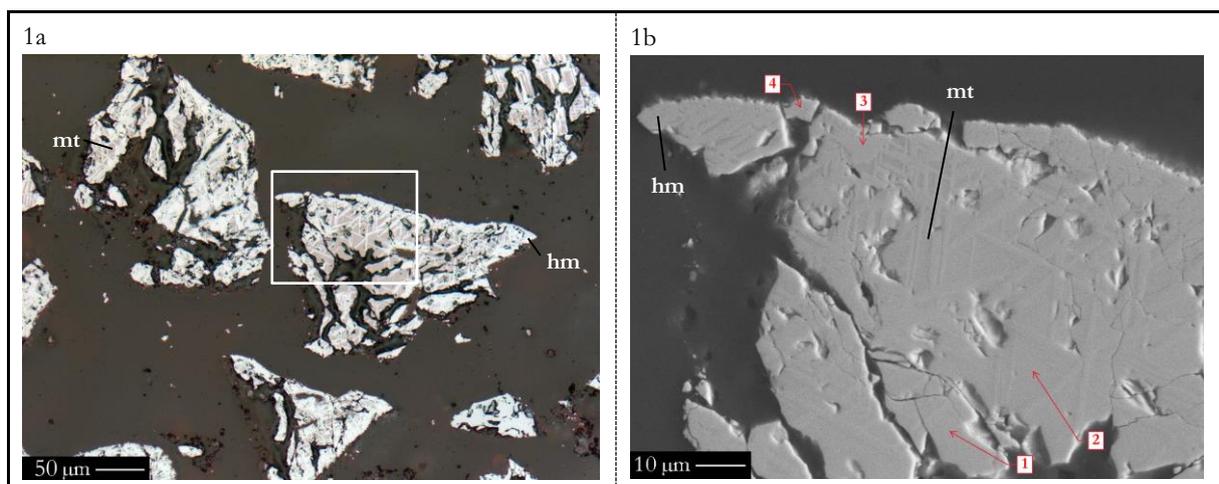
Legende:

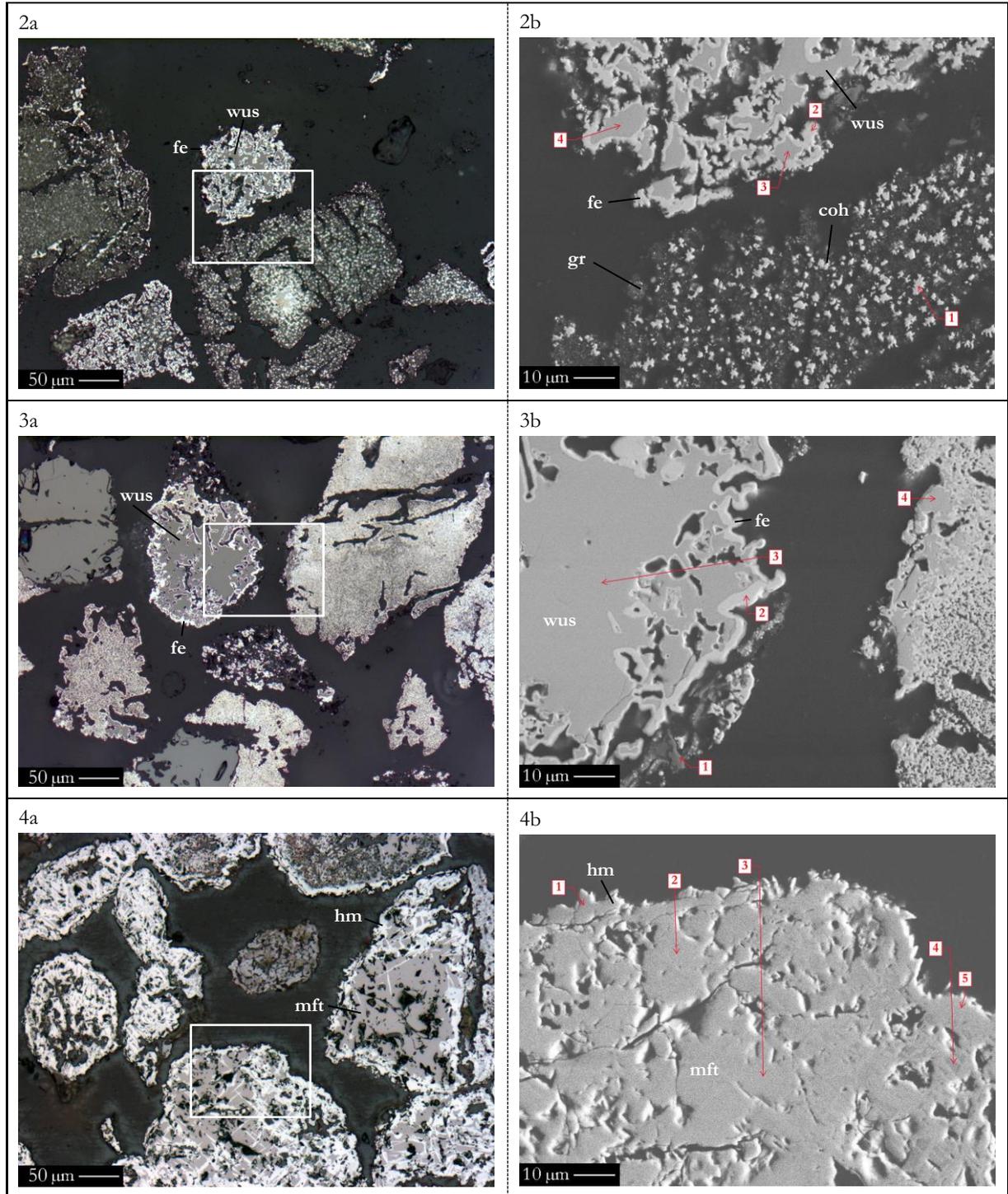
1. Zeile: Fe = Magenta, 2. Zeile: Ti = Cyan, 3. Zeile: Mg = Grün, 4. Zeile: Fe Add Ti (Proben Nr. 1 bis 4)

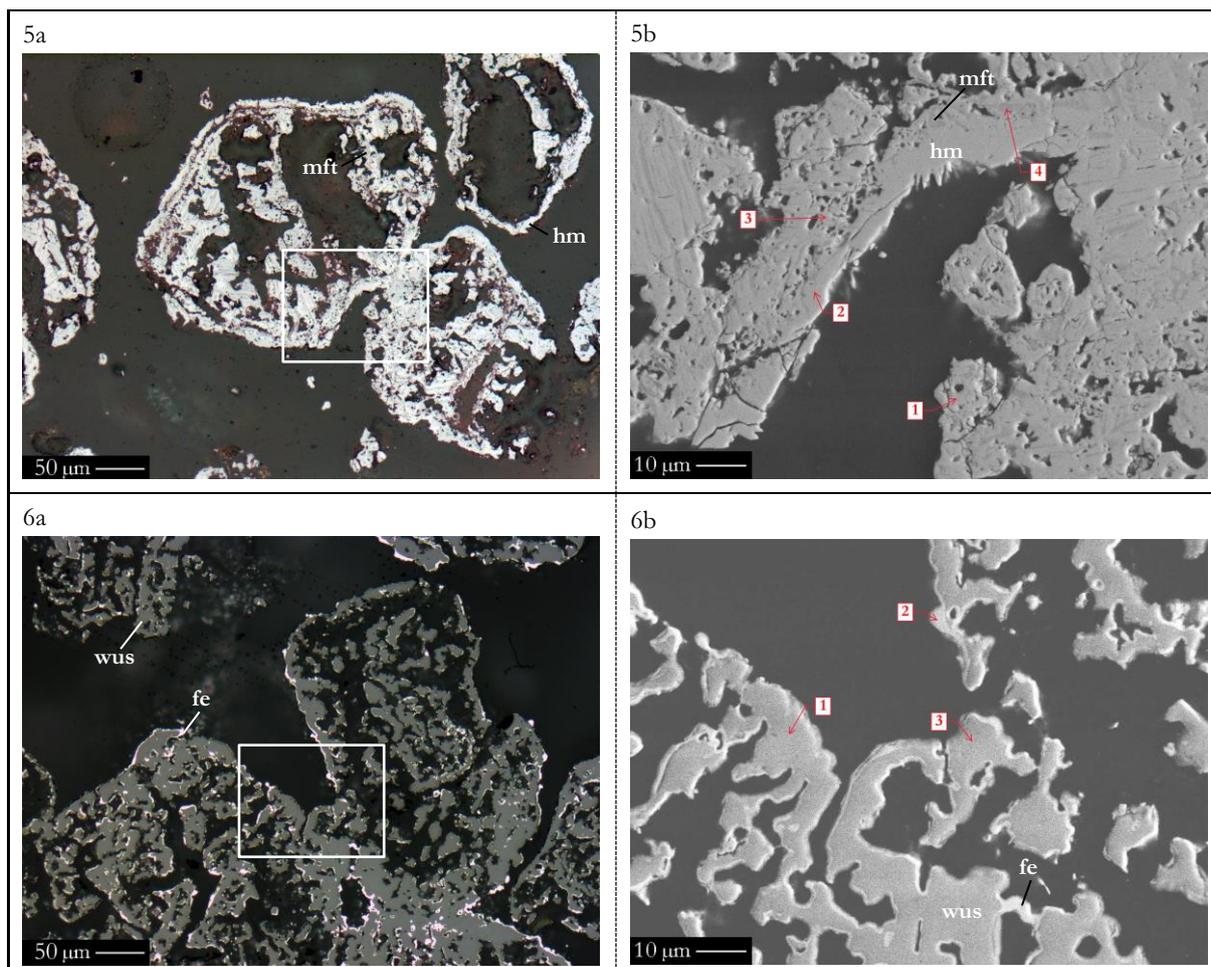
Abb. 8-26 WDS-Elementverteilungskarten mit EMS (15 kV Beschleunigungsspannung, 15 nA Strahlstromstärke, C-Bedampfung) von Dickschliffen der Proben Magnetitierz, Maphopha (RSA) nach 0,5 (Probe Nr. 1), 1,0 (Probe Nr. 2), 5,0 (Probe Nr. 3) und 14,5 (Probe Nr. 4) Red.-Ox.-Zyklen in der TGA bei 1000-facher Vergrößerung, bzw. 100-facher bei Probe Nr. 3. Die Elementverteilungskarten von Fe und Ti wurden mittels Operation „Add“ überlagert.

8.3.5.2 Magnetit erz, Thạch Khê (SGA) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Dickschliff

Die Auflicht- und Rückstreuelektronenbilder der Proben Magnetit erz, Thạch Khê (SGA) (s. Abb. 8-27) mit 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen weisen mit zunehmender Zyklenzahl eine anders geartete Materialveränderung, verglichen mit der zuvor besprochenen Probe Magnetit erz, Maphopha (RSA), auf. Probe Nr. 1 (s. Abb. 8-27 1a) zeigt nach 0,0 Red.-Ox.-Zyklen in der Hauptmasse weiterhin Sauerstoffträger mit Korndurchmessern zwischen ca. 50 und 250 μm , hingegen auch Körner mit geringeren Querschnitten im μm -Bereich. Die Körner weisen zudem zahlreiche Risse durch die Körner und Hohlräume mit einer Längserstreckung von tlw. 100 μm , wie beim zentral abgebildeten Korn, auf. Die Körner zeigen sowohl unter Auflicht, als auch im Rückstreuelektronenbild (s. Abb. 8-27 1b) Zwillinglamellen von Hämatit (hellgrau) und Magnetit in den verbliebenen Bereichen (mittelgrau), wobei der Hämatitgehalt, über den gesamten Bildausschnitt hinweg betrachtet, dominiert. Die Messpunkte 1 und 2, die Fe-Gehalte von 67,3 und 66,9 Gew.-% und Mg-Gehalte von 1,94 % und 2,15 Gew.-% in der EDS-Analyse (s. Tab. 0-13) aufweisen, belegen mit diesen Messwerten Magnetit, wie die Messpunkte 3 und 4 mit Fe-Gehalten von 69,7 und 68,3 Gew.-%, hingegen mit geringen Mg-Werten, Hämatit belegen. Bei 0,0 Red.-Ox.-Zyklen fand demnach eine Umwandlung von Magnetit zu Hämatit statt, die bei größeren Körnern nicht vollständig abgelaufen ist, bei bspw. dem relativ kleinen Korn rechts unten in Abb. 8-27 1a hingegen schon. Die Beobachtungen decken sich mit den XRD-Analysen aus Tab. 8-6, wie auch denen der Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-17), die Hämatit als Hauptphase und Magnetit identifizieren. Umwandlungsprodukte von Dolomit sind hingegen nicht nachweisbar.







Legende:

coh = Cohenit, fe = Fe, gr = Graphit, hm = Hämatit, mft = Magnesioferrit, mt = Magnetit, wus = Wüstit

Abb. 8-27 Die Abbildungen zeigen jeweils Objekte in Dickschliffen der Proben Magnetitert, Thạch Khê (SGA) nach 0,0 (Probe Nr. 1), 0,5 (Proben Nr. 2 und 3), 1,0 (Probe Nr. 4), 5,0 (Probe Nr. 5) und 14,5 (Probe Nr. 6) Red.-Ox.-Zyklen in der TGA a unter dem Auflichtmikroskop mit einfach polarisiertem Licht, b Rückstreuelektronenbilder mit REM bei 1000-facher Vergrößerung (20 kV Beschleunigungsspannung, C-Bedampfung) und mit in roter Farbe markierten EDS-Messpunkten. Die weißen Konturrahmen in den Abbildungen a begrenzen die vergrößerten Bildausschnitte in b.

Probe Nr. 2, 0,5 Red.-Ox.-Zyklen, mit langer Reduktionszeit zeigt eine vollständig veränderte Probe mit großer Porosität und kaum mehr erkennbaren Kornformen. Im oberen mittig platzierten Korn sind sowohl unter Auflicht (s. Abb. 8-27 2a) als auch im Rückstreuelektronenbild (s. Abb. 8-27 2b) dunklere Bereiche (Messpunkte 3 und 4) mit Fe-Gehalten von 78,0 Gew.-% und 81,0 Gew.-% und Mg-Gehalten von 2,93 Gew.-% und 3,42 Gew.-% zu sehen, die von deutlich helleren (Messpunkt 2) umgeben sind, die Fe-Gehalte von 92,9 Gew.-% und O₂-Gehalte von 6,58 Gew.-% zeigen (s. Tab. 8-20 mit gemessenen O₂-Gehalten). Das untere der beiden mittig platzierten Körner zeigt Fe-Gehalte von 99,0 Gew.-% und 0,54 Gew.-% Mg im Messpunkt 1 und ist von Kohlenstoff umgeben, was die grafische Auswertung der EDS-Daten belegt, die eine starke Erhöhung des Koh-

lenstoffpeaks zeigen. Die Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-17) zeigt hochgeordneten Graphit als einzig nachweisbare Phase (vgl. Tab. 8-6) an der Kornoberfläche. Bei Messpunkt 1 kann mit 99 Gew.-% reines Eisen nachgewiesen werden. Da der Kohlenstoffgehalt mittels EDS nicht direkt messbar ist, wird vermutet, dass es sich hierbei um Cohenit, eingebettet in Graphit, handelt. Da Kohlenstoff nicht in den Messpunkten 2 bis 4 nachweisbar ist, handelt es sich im Messpunkt 2 um Eisen mit einem sehr geringen O₂-Gehalt und in den Messpunkten 3 und 4 um Wüstit.

Pro- be Nr.	Anz. der Red.-Ox.- Zyklen	Finaler Red.-Ox. Zyklus endet mit	Mess- punkt Nr.	O	Si	Fe	Ca	Mg	Mn	Cl	Total (Gew.-%)	Anzahl der Mess. (n)
				(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)		
1	0,0	Oxidation	1	21,2	0,17	76,1	–	2,29	0,70	–	100	3
			2	20,9	0,19	75,9	–	2,54	0,60	–	100	3
			3	22,1	0,20	77,7	–	–	–	–	100	3
			4	22,8	0,23	75,7	–	1,29	–	–	100	4
2	0,5	Reduktion	1	–	0,25	99,0	–	0,54	–	0,19	100	3
			2	6,58	0,20	92,9	–	–	–	0,28	100	3
			3	17,6	0,25	78,0	–	2,93	0,76	0,27	100	3
			4	17,5	0,21	81,0	–	3,42	0,81	0,23	103	6
3	0,5	Reduktion	1	43,9	0,99	14,7	25,8	8,86	–	5,53	100	3
			2	–	0,25	99,7	–	–	–	–	100	3
			3	17,0	0,19	79,5	0,42	2,40	0,52	–	100	5
			4	17,2	0,21	76,5	0,21	4,62	1,25	–	100	5
4	1,0	Oxidation	1	23,2	0,28	76,4	–	0,17	–	–	100	6
			2	20,8	0,21	75,4	0,12	2,83	0,61	–	100	3
			3	20,9	0,28	75,5	0,11	2,54	0,69	–	100	5
			4	22,7	0,18	65,7	0,21	9,63	1,44	–	100	4
			5	22,0	0,27	77,5	–	0,31	–	–	100	4
5	5,0	Oxidation	1	22,0	0,24	77,2	0,15	0,54	–	–	100	5
			2	21,8	0,22	77,9	–	–	–	–	100	4
			3	21,9	0,26	76,3	–	1,30	0,51	–	100	4
			4	22,7	0,94	63,9	0,99	9,76	1,61	–	100	3
6	14,5	Reduktion	1	16,9	0,20	80,4	–	2,28	0,47	–	100	3
			2	–	0,19	99,9	–	–	–	–	100	3
			3	16,8	0,19	80,5	–	2,14	0,65	–	100	3

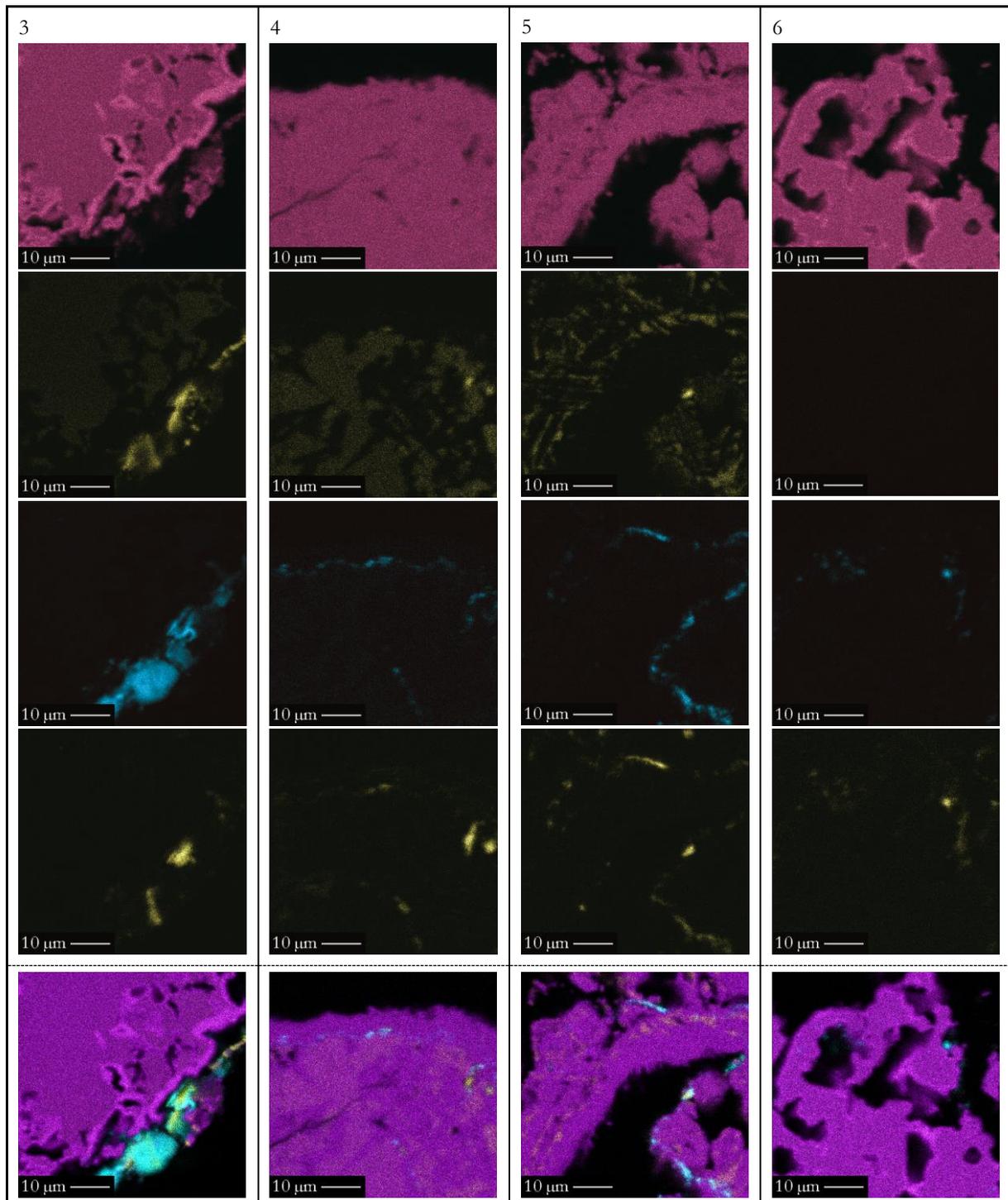
Tab. 8-20 EDS-Punktmessungen der Probe Magnetitz, Thạch Khê (SGA) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen).
Die Sauerstoffgehalte wurden gemessen.

Probe Nr. 3 (s. Abb. 8-27 3), ebenfalls 0,5 Red.-Ox.-Zyklen, zeigt eine große Ähnlichkeit mit Probe Nr. 2 bei den im Kern dunklen Bereichen aus Wüstit (Messpunkte 3 und 4), die an den Rändern von hellen aus elementarem Eisen gesäumt werden (Messpunkt 2), jedoch nicht bei der Porosität, diese fällt bei Probe Nr. 3 geringer aus. Die Elementverteilungskarten in Abb. 8-28 3, die mit Spektrometerbelegung 5 gemessen wurden, zeigen ein Partikel mit hohen Fe-Konzentrationen und geringen Mg-Konzentrationen im Kern und deutlich höheren im Randbereich, hingegen ohne nachweisbares Magnesium und belegen die aufgestellte These. Im Bereich von Messpunkt 1, an dem 25,8 Gew.-% Ca, 14,7 Gew.-% Fe, 8,86 Gew.-% Mg, 5,53 Gew.-% Cl und 43,9 Gew.-% O₂ neben Kohlenstoff, der in der grafischen EDS-Darstellung sichtbar wird, könnte es sich um die

Zersetzungsprodukte von Dolomit, CaO und MgO, handeln, aber auch Eisenoxid. Sollte Dolomit stabil geblieben sein, könnte sich der Kohlenstoff auch diesem zuordnen lassen. Im betreffenden Temperaturbereich wäre allerdings letzteres nicht erklärbar. Die Elementverteilungskarten zeigen für diesen Bereich erhöhte Konzentrationen von Calcium und Magnesium, tlw. auch einen sehr geringen Fe-Gehalt und partiell Silicium. Die Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-17) zeigt an der Kornoberfläche amorphen Kohlenstoff. Die Probe ist verhältnismäßig inhomogen, so dass Kohlenstoff nur in dem Partikel unterhalb des weißen Kastens unter Auflicht in dunklem grau sichtbar ist.

Nach einem Red.-Ox.-Zyklus (Probe Nr. 4) zeigt sich ein Bild, das sich mit Probe Nr. 1 weitestgehend vergleichen lässt: Im Kern größerer Partikel befindet sich eine dunkelgraue Phase (s. Abb. 8-27 4a), im Randbereich Hämatit, tlw. bei kleineren auch im Kern. Auch die Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-17) liefert ein analoges Ergebnis, wie auch XRD (s. Tab. 8-6). Die Elementverteilungskarten in Abb. 8-28 4 (mit Spektrometerbelegung 5 gemessen) und EDS (s. Tab. 8-20 mit gemessenen O₂-Gehalten) zeigen jedoch, dass im Messpunkt 4 neben 65,7 Gew.-% Fe auch mit 9,63 Gew.-% eine hohe Konzentration von Magnesium gemessen werden kann. Dies deutet auf eine Reaktion des Eisenoxids mit dem Magnesium aus dem Dolomit hin, die zur Bildung von Magnesioferrit führte (vgl. Kap. 7.2.4). Folglich können die Zerfallsprodukte von Dolomit doch nachgewiesen werden. Einige weitere Unterschiede zu Probe Nr. 1 sind in Abb. 8-27 4a noch darin erkennbar, dass die Partikel tlw. miteinander verwachsen sind und Poren, die sich durch ganze Körner hindurchziehen, eine höhere Sphärizität und auch Rundheit aufweisen.

Auch Probe Nr. 5 (s. Abb. 8-27 5a) zeigt mit 5,0 Red.-Ox.-Zyklen ein tlw. mit Probe Nr. 4 vergleichbares Bild. Die größte Veränderung besteht in der Bildung von Hohlräumen mit Durchmessern von bis zu 200 µm, so dass manche Partikel nur noch aus einer Hülle bestehen. Die Probe besteht maßgeblich aus Hämatit, wie die EDS-Messungen (s. Tab. 8-20 mit gemessenen O₂-Gehalten) in den Messpunkten 1 bis 3 mit Fe-Gehalten von 77,2, 77,9 und 76,3 Gew.-% belegen. In Messpunkt 3 liegt die Mg-Konzentration mit 1,30 Gew.-% höher als in den beiden vorgenannten Messpunkten. Im Messpunkt 4 liegt der Mg-Gehalt mit 9,76 Gew.-% noch höher, was im Elementkontrast des Rückstreuелеktronenbilds (s. Abb. 8-27 5b) an der dunkleren Graufärbung sichtbar wird. In den Elementverteilungskarten zeigt sich eine Ansammlung von Magnesium in diesen Regionen (s. Abb. 8-28 5, mit Spektrometerbelegung 5 gemessen). Dies spricht wie bei Probe Nr. 4 für Magnesioferrit. Auch Calcium ist messbar, jedoch bevorzugt an Randbereichen, wie auch Silicium.



Legende:

1. Zeile: Fe = Magenta, 2. Zeile: Mg = Gelb, 3. Zeile: Ca = Cyan, 4. Zeile: Si = Gelb,
5. Zeile: Fe Add Ca Add Mg (Proben Nr. 3 bis 6)

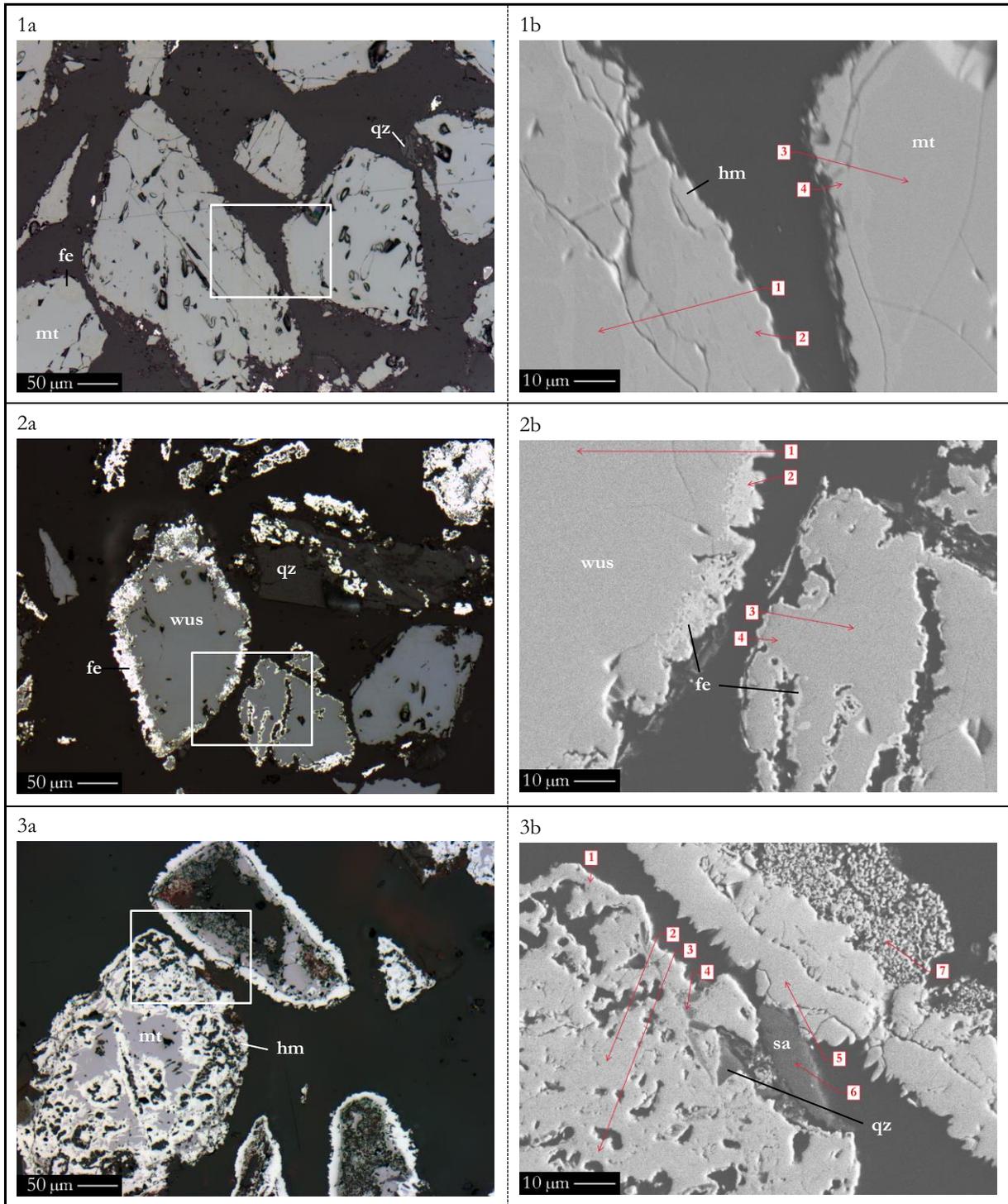
Abb. 8-28 WDS-Elementverteilungskarten mit EMS (15 kV Beschleunigungsspannung, 15 nA Strahlstromstärke, C-Bedampfung) von Dickschliffen der Proben Magnetitierz, Thạch Khê (SGA) nach 0,5 (Probe Nr. 3), 1,0 (Probe Nr. 4), 5,0 (Probe Nr. 5) und 14,5 (Probe Nr. 6) Red.-Ox.-Zyklen in der TGA bei 1000-facher Vergrößerung. Probe Nr. 6 zeigt einen Platzhalter für Mg in Spalte 2. Die Elementverteilungskarten von Fe, Ca und Mg wurden mittels Operation „Add“ überlagert.

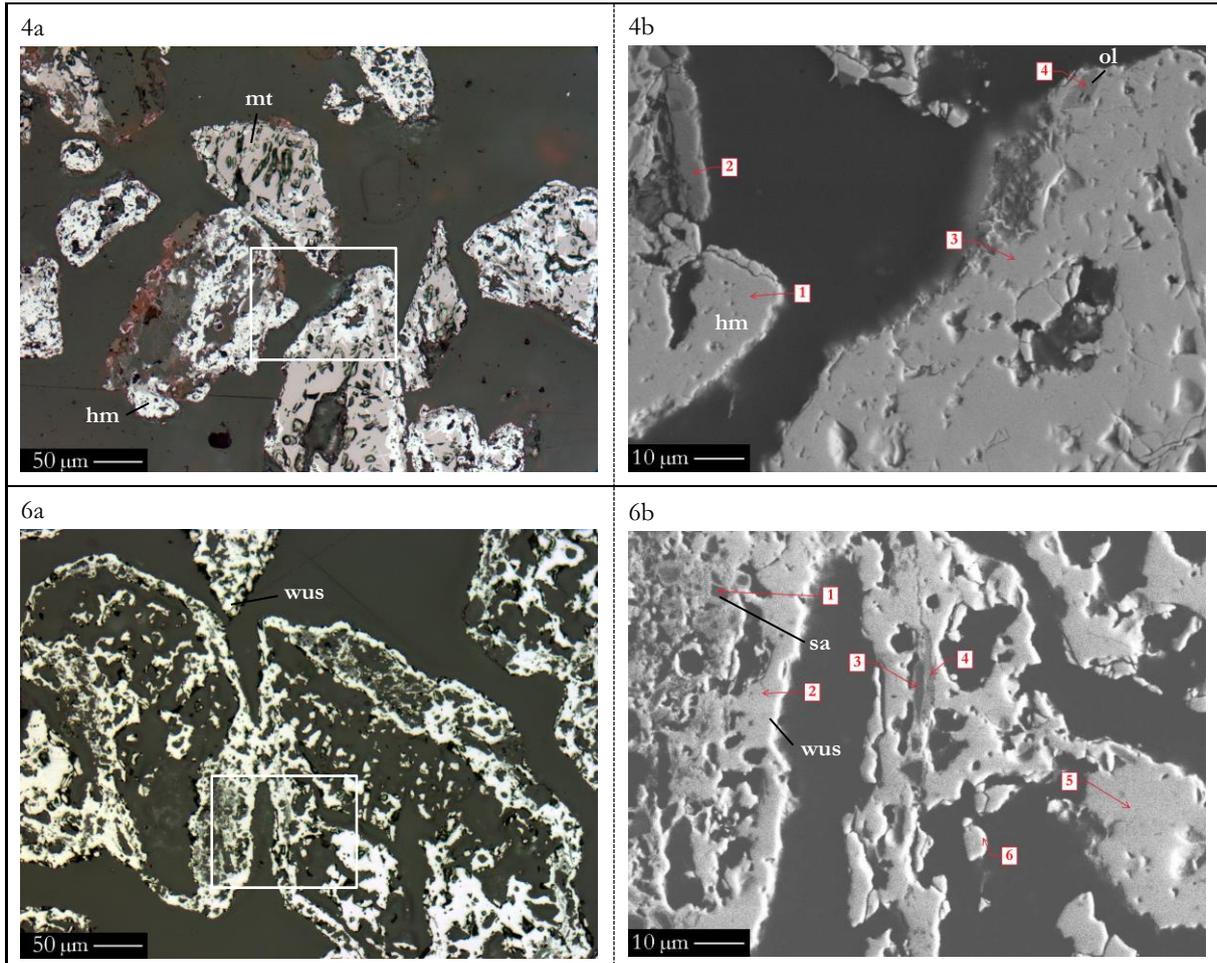
Probe Nr. 6 (s. Abb. 8-27 6a) mit 14,5 Red.-Ox.-Zyklen liefert ein von Probe Nr. 2 (s. Abb. 8-27 2b), oberer Bildteil, her bekanntes Aussehen. Die Verwachsung von Körnern und deren Porosität hat weiter zugenommen. Es liegt nun ein skelettartiges Gefüge vor, in dem sich das Gefüge des Rohmaterials (s. Abb. 6-5 2) nicht mehr erkennen lässt. Die mittels EDS in den dunkleren Kernbereichen ermittelten Fe-Gehalten von 80,4 Gew.-% (Messpunkt 1) und 80,5 Gew.-% (Messpunkt 3) deuten auf Wüstit hin, wohingegen in den hellen Randbereichen mit 99,9 Gew.-% elementares Eisen (Messpunkt 2) nachgewiesen werden kann. Die Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-17) belegt Magnetit als Hauptphase an der Kornoberfläche, zudem Hämatit. Die Elementverteilungskarte (s. Abb. 8-28 6, mit Spektrometerbelegung 5) von Eisen zeigt an den Randbereichen mit hohem Magenta-Tonwert elementares Eisen und im Kern Eisenoxide (vgl. Tab. 8-20 6). Das Ergebnis der Mikro-Raman-Spektroskopie weicht daher von dem mit den anderen Methoden ermittelten ab. Anzumerken ist, dass die Mg-Konzentrationen in den Messpunkten 1 und 3 bei 2,28 bzw. 2,14 Gew.-% liegen. An einigen Stellen lassen sich zudem Calcium und Silicium erkennen. Kohlenstoff liegt in der grafischen EDS-Darstellung unterhalb der Nachweisgrenze, was belegt, dass sich bei der letzten Reduktion vor dem Abkühlen der Probe kein Kohlenstoff abgeschieden hat.

8.3.5.3 Magnetiterz, Afrika (DH) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Dickschliff

Die Auflicht- und Rückstreuелеktronenbilder der Proben Magnetiterz, Afrika (DH) (s. Abb. 8-29) zeigen einige der bereits von Magnetiterz, Thạch Khê (SGA) her bekannten Veränderungen mit Zunahme der Red.-Ox.-Zyklen (vgl. Kap. 8.3.5.2). Die Materialveränderung fällt verglichen mit der aufbereiteten Rohprobe (s. Abb. 6-5 3) bereits nach 0,0 Red.-Ox.-Zyklen deutlich aus, wenn auch keine Veränderung der Kornform oder dem Porenvolumen aufgetreten ist und auch nicht unter Auflicht (s. Abb. 8-29 1a) erkennbar, so sind aber nach dem Erhitzen im Rückstreuелеktronenbild (s. Abb. 8-29 1b) hellere und dunklere Bereiche voneinander abgrenzbar. Die helleren Bereiche zeigen in der EDS-Punktmessung (mit gemessenem O₂-Gehalt) Fe-Gehalte von 82,7 Gew.-% und 82,6 Gew.-% (Messpunkte 1 und 3) (s. Tab. 8-21) und damit höhere Fe-Gehalte als die dunkleren mit 79,9 Gew.-% (Messpunkte 2 und 4). Helle Bereiche durchziehen die ganzen Partikel und sind besonders an den Kornoberflächen zu finden, dunklere hingegen nie an der Oberfläche und immer durch hellere begrenzt. Bereits Magnetiterz, Maphopha (RSA) hatte nach 0,0 Red.-Ox.-Zyklen helle Zwillinglamellen aus Hämatit gezeigt und dunklere Bereiche aus Magnesioferrit, welche diese umgaben. Im Falle der vorliegenden Probe handelt es sich bei den dunkleren Bereichen um Magnetit, da kein Magnesium nachweisbar ist. Die These wird durch das Ergebnis der Mikro-Raman-

Spektroskopie (s. Tab. 8-17) gestützt, welche die im Rückstreuerelektronenbild helleren Bereiche (Hämatit) als einzige Phase an der Oberfläche ausweist, was zudem die XRD-Analyse bestätigt (s. Tab. 8-7). Ein Korn verwachsener Quarz, der ebenso im Röntgenpulverdiffraktogramm gefunden wurde, ist in Abb. 8-29 1a markiert.





Legende:

fe = Fe, gr = Graphit, hm = Hämatit, mt = Magnetit, qz = Quarz, sa = Sanidin, wus = Wüstit

Abb. 8-29 Die Abbildungen zeigen jeweils Objekte in Dickschliffen der Proben Magnetitierz, Afrika (DH) nach 0,0 (Probe Nr. 1), 0,5 (Probe Nr. 2), 1,0 (Probe Nr. 3), 5,0 (Probe Nr. 4) und 14,5 (Probe Nr. 6) Red.-Ox.-Zyklen in der TGA a unter dem Auflichtmikroskop mit einfach polarisiertem Licht, b Rückstreuelektronenbilder mit REM bei 1000-facher Vergrößerung (20 kV Beschleunigungsspannung, C-Bedampfung) und mit in roter Farbe markierten EDS-Messpunkten. Die weißen Konturrahmen in den Abbildungen a begrenzen die vergrößerten Bildausschnitte in b.

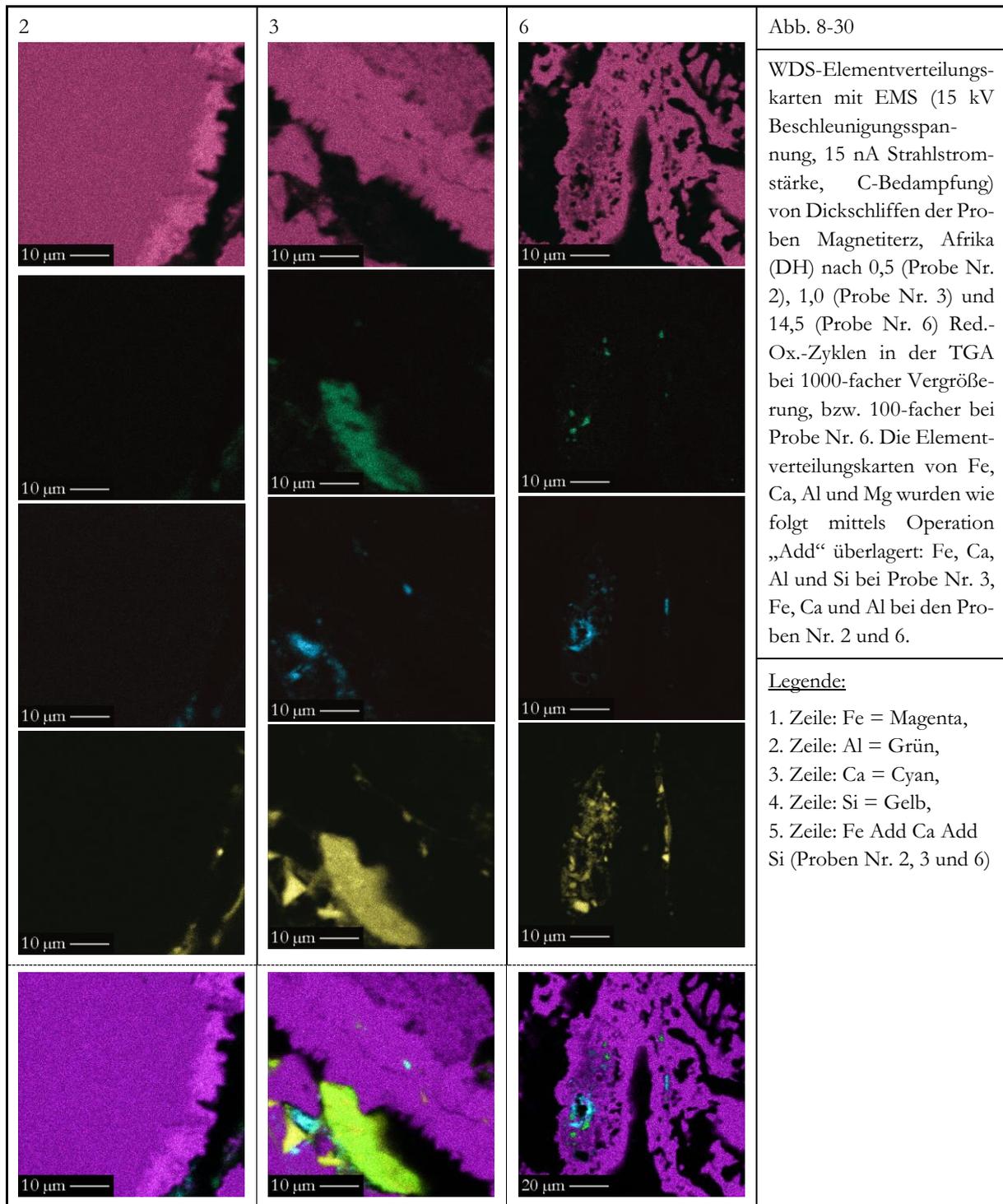
Nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen sind teilweise Poren in den Partikeln mit Ausdehnungen von über 100 µm entstanden, deren Grenzflächen mit einer sowohl unter Auflicht (s. Abb. 8-29 2a), als auch im Rückstreuelektronenbild (s. Abb. 8-29 2b) hell erscheinenden Schicht überzogen sind, die aus elementarem Eisen besteht, wie die EDS-Messung im Messpunkt 2 (s. Tab. 8-21) belegt. Diese Fe-Schicht umschließt auch alle dunkleren Bereiche der Partikel, die in den Messpunkten 1, 3 und 4 Fe-Gehalte zwischen 82,0 und 83,8 Gew.-% aufweisen (s. Tab. 8-21 mit gemessenem O₂-Gehalt), was auf Wüstit schließen lässt und die Mikro-Raman-Spektroskopie Wüstit als Hauptphase auch untermauert (s. Tab. 8-17). Auch die Elementverteilungskarte von Eisen (s. Abb. 8-30 2, mit Spektrometerbelegung 3) belegt an den Randbereichen mit hohem Magenta-Tonwert elementares Eisen und im Kern Eisenoxide. Magnetit, der laut XRD (s. Tab. 8-7) mit 25 Gew.-% vorhanden sein

sollte, ist im Bildausschnitt nicht nachweisbar, Quarz ist in Abb. 8-29 2a verwachsen mit Eisen erkennbar.

Pro- be Nr.	Anz. der Red.-Ox.- Zyklen	Finaler Red.-Ox. Zyklus endet mit	Mess- punkt Nr.	O	Si	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	Total (Gew.-%)	Anzahl der Mess. (n)
				(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)		
1	0,0	Oxidation	1	16,6	0,23	0,21	82,7	–	–	–	–	100	5
			2	19,5	0,21	0,23	79,9	–	–	–	–	100	5
			3	16,9	0,18	–	82,6	–	–	–	–	100	5
			4	19,7	0,18	–	79,9	–	–	–	–	100	5
2	0,5	Reduktion	1	15,7	0,20	–	83,8	–	–	–	–	100	5
			2	1,43	0,23	–	98,2	–	–	–	–	100	5
			3	16,3	0,17	0,34	82,7	–	–	–	–	100	5
			4	16,3	0,65	0,38	82,0	–	–	–	0,18	100	6
3	1,0	Oxidation	1	22,0	0,47	0,32	76,9	–	–	–	0,27	100	4
			2	21,6	0,17	0,30	78,0	–	–	–	–	100	4
			3	21,2	0,22	0,28	78,2	–	–	–	–	100	4
			4	33,0	24,8	0,45	32,4	1,02	0,23	0,15	7,68	100	3
			5	21,8	0,19	–	78,0	–	–	–	–	100	4
			6	38,9	35,9	10,1	1,62	–	1,81	11,2	0,40	100	3
			7	20,5	0,40	0,13	78,7	–	–	–	–	100	6
4	5,0	Oxidation	1	21,6	0,30	0,12	77,7	–	–	–	–	100	5
			2	34,7	27,2	0,35	14,3	15,5	1,08	–	6,53	100	7
			3	20,9	0,21	–	78,7	–	–	–	–	100	7
			4	32,2	28,4	0,15	29,3	0,43	0,24	–	8,51	100	7
6	14,5	Reduktion	1	40,3	34,1	9,74	4,57	–	1,63	9,38	0,15	100	5
			2	17,0	0,22	0,27	82,3	–	–	–	0,21	100	5
			3	32,4	25,8	0,54	21,3	10,3	1,46	0,14	8,08	100	5
			4	23,6	14,1	1,57	57,3	0,75	–	–	2,26	100	5
			5	16,5	0,24	0,18	82,8	–	–	–	0,19	100	5
			6	17,2	0,33	0,24	82,1	–	–	–	0,19	100	5
Tab. 8-21	EDS-Punktmessungen der Probe Magnetit, Afrika (DH) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen). Die Sauerstoffgehalte wurden gemessen.												

Abb. 8-29 3 zeigt das Ergebnis nach einem Red.-Ox.-Zyklus, das durch die tlw. großen Hohlräume im Korninneren stark an Magnetit, Thạch Khê (SGA) nach 5,0 Red.-Ox.-Zyklen erinnert (s. Abb. 8-27 3a). Unter Aufsicht ist eine helle Phase von einer dunkleren unterscheidbar. Diese hellere Phase umschließt die dunklere und bildet auch den Kornrand aus. Sie umschließt auch bei vielen Körnern den Porenraum im Korninneren. Im Rückstreuелеktronenbild (s. Abb. 8-27 3b) sind die genannten Phasen nicht unterscheidbar, was auf ähnliche Elementkonzentrationen hindeutet. Bei der hellen Phase handelt es sich um Hämatit, wie die EDS-Messungen im Messpunkt 1 (s. Tab. 8-21) mit 76,9 Gew.-% Fe bei gemessenen O₂-gehalten und die Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-17) mit der Hauptphase Hämatit belegen. In den Messpunkten 2, 3, 5 und 7 liegen die Fe-Konzentrationen zwischen 78,0 und 78,7 Gew.-%, was auf Magnetit schließen lässt. In Messpunkt 4 liegt umschlossen von Hämatit ein Körnchen vor, bei dem es sich um einen Pyroxen mit folgender Zusammensetzung handelt: 28,3 Gew.-% Fe, 21,4 Gew.-% Si, 6,68 Gew.-% Al und 41,8 Gew.-%

% O₂ (s. Tab. 0-14). Auch in Messpunkt 6 ist mit 31,1 Gew.-% ein hoher Si-Gehalt messbar, abweichend von Messpunkt 4 ist der Fe-Gehalt mit 1,40 Gew.-% hingegen sehr niedrig, Al ist mit 8,96 Gew.-% wiederum höher, wie auch K mit 9,58 Gew.-%. Es handelt sich in Messpunkt 6 demnach um einen Sanidin (K,Na)[(Si,Al)₄O₈]. Pyroxen und Sanidin sind mittels der XRD (s. Tab. 8-7) nicht nachweisbar, was die Identifikation erschwert. Die Elementverteilungskarten in Abb. 8-30 3 (Probe Nr. 3) bestätigen die Analysen; so ist auch Quarz in der unteren linken Ecke in reinem gelb erkennbar.



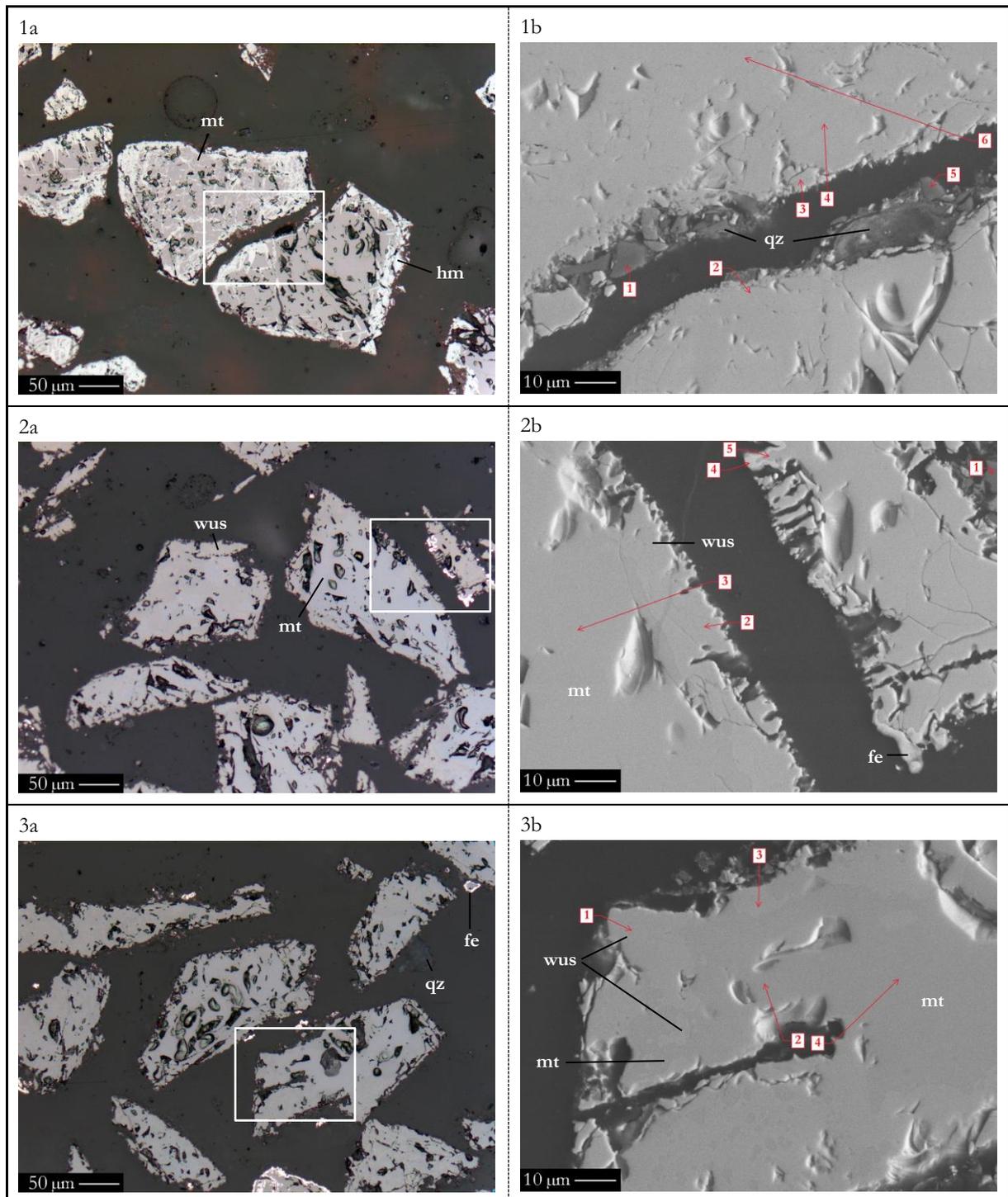
Bei Probe Nr. 4 ist nach 5,0 Red.-Ox.-Zyklen die ursprüngliche Kornform noch erkennbar (s. Abb. 8-29 4), wenn auch Körner miteinander verwachsen und wie bei Probe Nr. 3 bereits beobachtet, große Hohlräume in den Körnern vorhanden sind. Es fällt auf, dass nicht auf allen Kornoberflächen Hämatit, sondern oftmals auch Magnetit identifiziert werden kann, der folglich nicht nur im Kern auftritt, wodurch sich die Probe deutlich von der zuvor behandelten Probe Nr. 3 unterscheidet. Die EDS-Punktmessungen zeigen in den Messpunkten 1 und 3 Hämatit (s. Tab. 8-21, mit gemessenen O₂-Gehalten). Im Messpunkt 2 ist mit 23,9 Gew.-% Si, 12,6 Gew.-% Fe, 13,6 Gew.-% Ca, 5,79 Gew.-% Mg und 42,6 Gew.-% O₂ (s. Tab. 0-14) ein entwässerter Amphibol und im Messpunkt 4 mit 24,8 Gew.-% Fe, 23,8 Gew.-% Si, 7,18 Gew.-% Mg und 43,0 Gew.-% O₂ Olivin. Die genannten Silikatminerale sind im Röntgenpulverdiffraktogramm nicht nachweisbar (s. Tab. 8-7), Hämatit, Magnetit und Quarz aber sehr wohl.

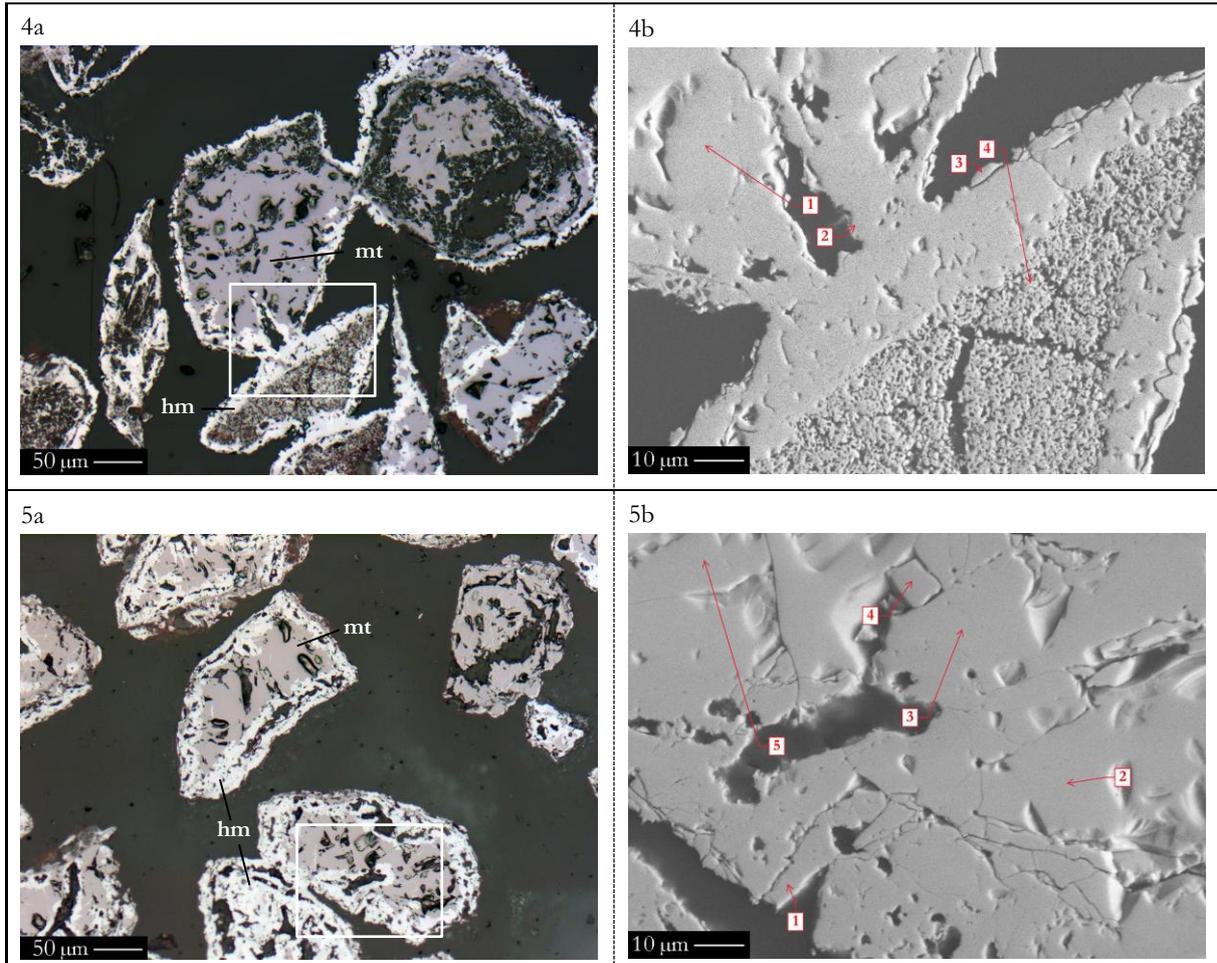
Auch bei Probe Nr. 6 (s. Abb. 8-29 6a) ist die ursprüngliche Kornform nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen noch gut erkennbar, die Partikel weisen jedoch sehr große Hohlräume auf, was zu einem skelettartigen Gefüge führt, das mit Fe-Gehalten zwischen 82,1 Gew.-% und 82,8 Gew.-% (Messpunkte 2, 5 und 6) aus Wüstit aufgebaut ist, was Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-17) und XRD (s. Tab. 8-7) belegt. Quarz und Magnetit, lassen sich hingegen nicht nachweisen. An einigen Stellen ist ein niedrigerer Fe-Gehalt erkennbar, an welchen zudem Silicium vorliegt (Messpunkte 2, 3 und 4) (s. Tab. 8-21, mit gemessenen O₂-Gehalten). Auch in dieser Probe befinden sich wieder Sanidin-Partikel eingebettet in Wüstit (Messpunkt 1), wie sie bereits bei Probe Nr. 3 zu beobachten waren. Die Elementverteilungskarten in Abb. 8-30 3 (mit Spektrometerbelegung 3 gemessen) heben die Orte, an denen sich die erwähnten Silikatminerale befinden, nochmals hervor.

8.3.5.4 Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK) nach 0,0, 0,5, 1,0 und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Dickschliff

Die Auflicht- und Rückstreuelektronenbilder der Proben Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK) (s. Abb. 8-31) zeigen einige der bereits von den vorherigen zwei Proben her bekannten Veränderungen mit Zunahme der Red.-Ox.-Zyklen (vgl. Kap. 8.3.5.2 und Kap. 8.3.5.3). Nach 0,0 Red.-Ox.-Zyklen (s. Abb. 8-31 1a) zeigt sich ggü. der aufbereiteten Rohprobe (s. Abb. 6-5) wenn auch nicht bei Korngröße und Kornform bereits der Unterschied, dass sich tlw. Hohlräume mit einer Längserstreckung von bis zu 70 µm gebildet haben und der Anteil an Hämatit deutlich ggü. dem von Magnetit angestiegen ist. So besitzen viele Körner unter Auflicht nun neben einer hellen Hämatit-Kruste auch eine Hämatit-Durchaderung, was die Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-17) mit Hämatit als Hauptphase bei geringem Magnetitanteil auch so belegt. Einige Körner, wie bspw. das am linken unteren Bildrand, sind auch vollständig oxidiert. Im Rückstreuelektronenbild (s. Abb.

8-31 1b) zeigt sich kein Unterschied zwischen dunklem Kern und Kruste, hingegen ist eine dunkel erscheinende Lage erkennbar, die mit den Körnern verwachsen ist. Die EDS-Punktmessungen zeigen für diese dunklen Bereiche in den Messpunkten 1 und 5 Quarz an, zudem aber im Messpunkt 1 auch 1,82 Gew.-% Al, 1,39 Gew.-% Fe, 0,32 Gew.-% Na und 1,65 Gew.-% K, im Messpunkt 2 1,25 Gew.-% Fe (s. Tab. 8-22 mit gemessenen O₂-Gehalten). In den Messpunkten 2, 4 und 6 kann Magnetit mit Fe-Gehalten zwischen 77,0 und 79,0 Gew.-% und Hämatit im Messpunkt 3 mit 72,3 Gew.-% Fe identifiziert werden, was die Beobachtungen unter Auflicht belegen.





Legende:

fe = Fe, hm = Hämatit, mt = Magnetit, qz = Quarz, wus = Wüstit

Abb. 8-31 Die Abbildungen zeigen jeweils Objekte in Dickschliffen der Proben Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK) nach 0,0 (Probe Nr. 1), 0,5 (Probe Nr. 2 und 3) 1,0 (Probe Nr. 4) und 5,0 (Probe Nr. 5) Red.-Ox.-Zyklen in der TGA a unter dem Auflichtmikroskop mit einfach polarisiertem Licht, b Rückstreuelektronenbilder mit REM bei 1000-facher Vergrößerung (20 kV Beschleunigungsspannung, C-Bedampfung) und mit in roter Farbe markierten EDS-Messpunkten. Die weißen Konturrahmen in den Abbildungen a begrenzen die vergrößerten Bildausschnitte in b.

In Abb. 8-31 2 und 3 sind Proben zu sehen, die 0,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA überdauert haben. Erstgenannte wurde mit Standardzeiten, letztgenannte ca. 45 Minuten lang reduziert. Beide Proben zeigen keine Veränderungen der Korndurchmesser, auch scheint die ursprüngliche Kornform abgesehen von Porenbildung an der Oberfläche unverändert. Es bildeten sich hingegen tlw. große Hohlräume im Korninneren mit Ausdehnungen bis zu 100 µm. Bei Probe Nr. 2 kann im Kerninneren (Messpunkt 3) mit einem Fe-Gehalt von 79,4 Gew.-% Magnetit identifiziert werden (s. Tab. 8-22 mit gemessenen O₂-Gehalten). Diesem schließt sich weiter in Richtung Kornrand Wüstit mit einem Fe-Gehalt von 82,3 bzw. 82,6 Gew.-% an. Im Messpunkt 4, am Kornrand, kann elementares Eisen gemessen werden. Der Aufbau ist bei Probe Nr. 3 ansatzweise vergleichbar. Magnetit tritt im Kern (Proben Nr. 2 und 4) auf, Wüstit im Randbereich (Proben Nr. 1 und 3). Es besteht aber

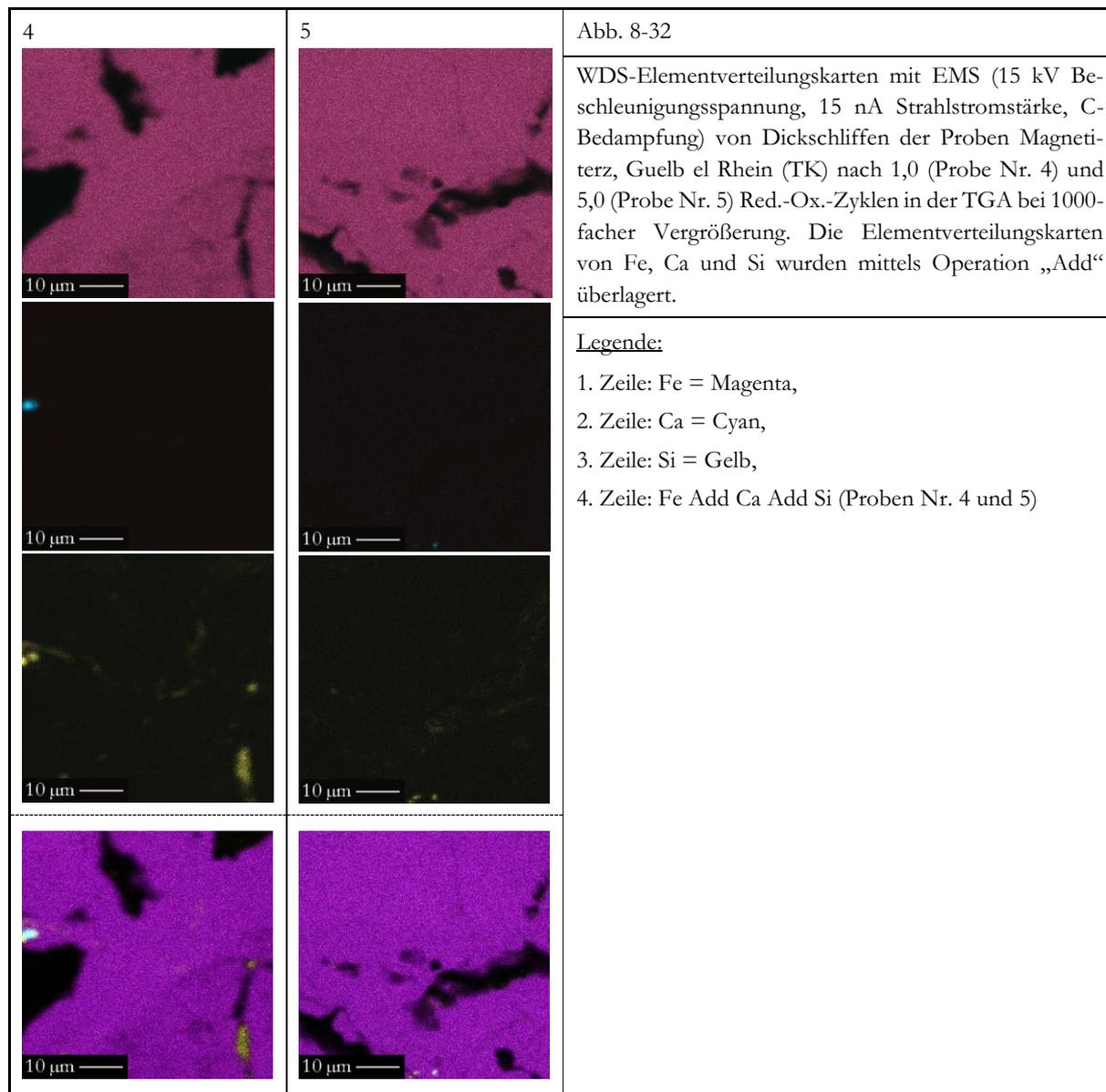
zusätzliche eine Zone zwischen diesen Bereichen, in denen sich Inseln aus Wüstit im Magnetit und umgekehrt befinden. Die bei Probe Nr. 2 beobachtete strenge Abgrenzung existiert hier nicht. Bereiche aus elementarem Eisen sind anhand der starken Lichtreflexion unter Auflicht auch bei dieser Probe an manchen Kornrändern erkennbar. Wüstit und Magnetit sind sowohl im Auflicht, als auch im Rückstreuелеktronenbild kaum voneinander zu unterscheiden, in den Abb. 8-31 2b und 3b erscheint Wüstit etwas heller als Magnetit. Die Ergebnisse aus den XRD-Messungen (s. Tab. 8-8) werden hiermit bestätigt. Die Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-17) liefert für die Proben Nr. 2 und 3 als Hauptphase an der Oberfläche amorpher Kohlenstoff.

Pro- be Nr.	Anz. der Red.-Ox.- Zyklen	Finaler Red.-Ox. Zyklus endet mit	Mess- punkt Nr.	O	Si	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	Mn	Cl	Total	Anzahl der Mess. (n)
				(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	
1	0,0	Oxidation	1	46,4	48,4	1,82	1,39	–	0,32	1,65	–	–	–	100	3
			2	21,6	0,27	–	77,0	0,40	–	–	0,13	–	0,54	100	3
			3	26,6	0,71	0,30	72,3	0,10	–	–	–	–	–	100	3
			4	21,4	0,20	0,23	78,1	–	–	–	0,17	–	–	100	5
			5	48,8	49,6	–	1,25	0,18	–	–	–	–	–	100	3
			6	20,4	0,19	0,32	79,0	–	–	–	0,15	–	–	100	4
2	0,5	Reduktion	1	34,2	26,1	0,31	29,3	4,34	–	–	5,31	0,31	–	100	4
			2	17,3	0,18	0,10	82,6	–	–	–	–	–	–	100	5
			3	20,4	0,19	0,11	79,4	–	–	–	–	–	–	100	3
			4	–	0,18	–	99,9	–	–	–	–	–	–	100	3
			5	17,3	0,17	0,17	82,3	–	–	–	–	–	–	100	3
3	0,5	Reduktion	1	17,5	0,25	0,14	81,8	–	–	–	–	–	–	100	5
			2	19,5	0,17	0,10	80,1	–	–	–	–	–	–	100	6
			3	16,4	0,19	0,09	83,1	–	–	–	–	–	–	100	6
			4	20,1	0,11	0,10	79,6	–	–	–	–	–	–	100	5
4	1,0	Oxidation	1	20,2	0,27	0,34	79,0	–	–	–	0,15	–	–	100	4
			2	21,9	0,30	0,17	77,6	–	–	–	–	–	–	100	4
			3	22,4	0,35	–	77,2	–	–	–	–	–	–	100	3
			4	22,2	0,24	–	77,6	–	–	–	–	–	–	100	3
5	5,0	Oxidation	1	22,0	0,30	0,20	77,5	–	–	–	–	–	–	100	3
			2	20,5	0,18	0,22	79,1	–	–	–	0,11	–	–	100	4
			3	20,4	0,25	0,25	79,0	–	–	–	0,10	–	–	100	3
			4	20,3	0,20	0,23	79,2	–	–	–	0,11	–	–	100	3
			5	20,4	0,19	0,21	79,1	–	–	–	0,14	–	–	100	3

Tab. 8-22 EDS-Punktmessungen der Probe Magnetitzerz, Guelb el Rhein (TK) nach 0,0, 0,5, 1,0, und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen).
Die Sauerstoffgehalte wurden gemessen.

Nach einem Red.-Ox.-Zyklus (s. Abb. 8-31 4a) ist die Bildung weiterer Hohlräume, tlw. mit bis zu 100 µm im Durchmesser, sowie die ursprüngliche Kornform erkennbar, wenn auch die Körner beginnen, zusammenzuwachsen. Die EDS-Messungen belegen zwei Phasen: Magnetit (Messpunkt 1) mit Fe-Gehalten von 79,0 Gew.-% im Kern und Hämatit (Messpunkte 2 bis 4) mit 77,2 bis 77,6 Gew.-% in den Randbereichen, wobei zudem ganze Körner aus Hämatit bestehen können, wie auch der Bereich mit vielen Poren im µm-Bereich im Rückstreuелеktronenbild (s. Abb. 8-31 4b). Die Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-17) bestätigt an der Oberfläche als Hauptphase Häma-

tit. Magnetit konnte ebenso gemessen werden. Die Elementverteilungskarten (s. Abb. 8-32 4) wurden mit Spektrometerbelegung 4 gemessen. Eine Unterscheidung von Magnetit und Hämatit ist nicht möglich.



Nach 5,0 Red.-Ox.-Zyklen sind nur geringe Unterschiede ggü. Probe Nr. 4 erkennbar. Unter Aufsicht (s. Abb. 8-31 5a) lassen sich Magnetit im Kern (Messpunkte 2 bis 5) mit Fe-Gehalten zwischen 79,0 und 79,2 Gew.-% und Hämatit (Messpunkt 1) mit 77,5 Gew.-% an den Korn- und manchen Porenrändern deutlich voneinander unterscheiden. Am unteren Bildrand ist ein Korn zu erkennen, das aus Hämatit besteht, wohingegen das Korn rechts oben weitestgehend aus Magnetit besteht und nur von feinen Hämatitnadeln durchzogen wird. Hämatit stellt gemäß Mikro-Raman-Spektro-

skopie (s. Tab. 8-17) den Normalfall dar; es ist keine weitere Phase nachweisbar. Die Elementverteilungskarten (s. Abb. 8-32 5) (mit Spektrometerbelegung 4 gemessen) lassen wie bei Probe Nr. 4 eine Unterscheidung von Magnetit und Hämatit nicht zu.

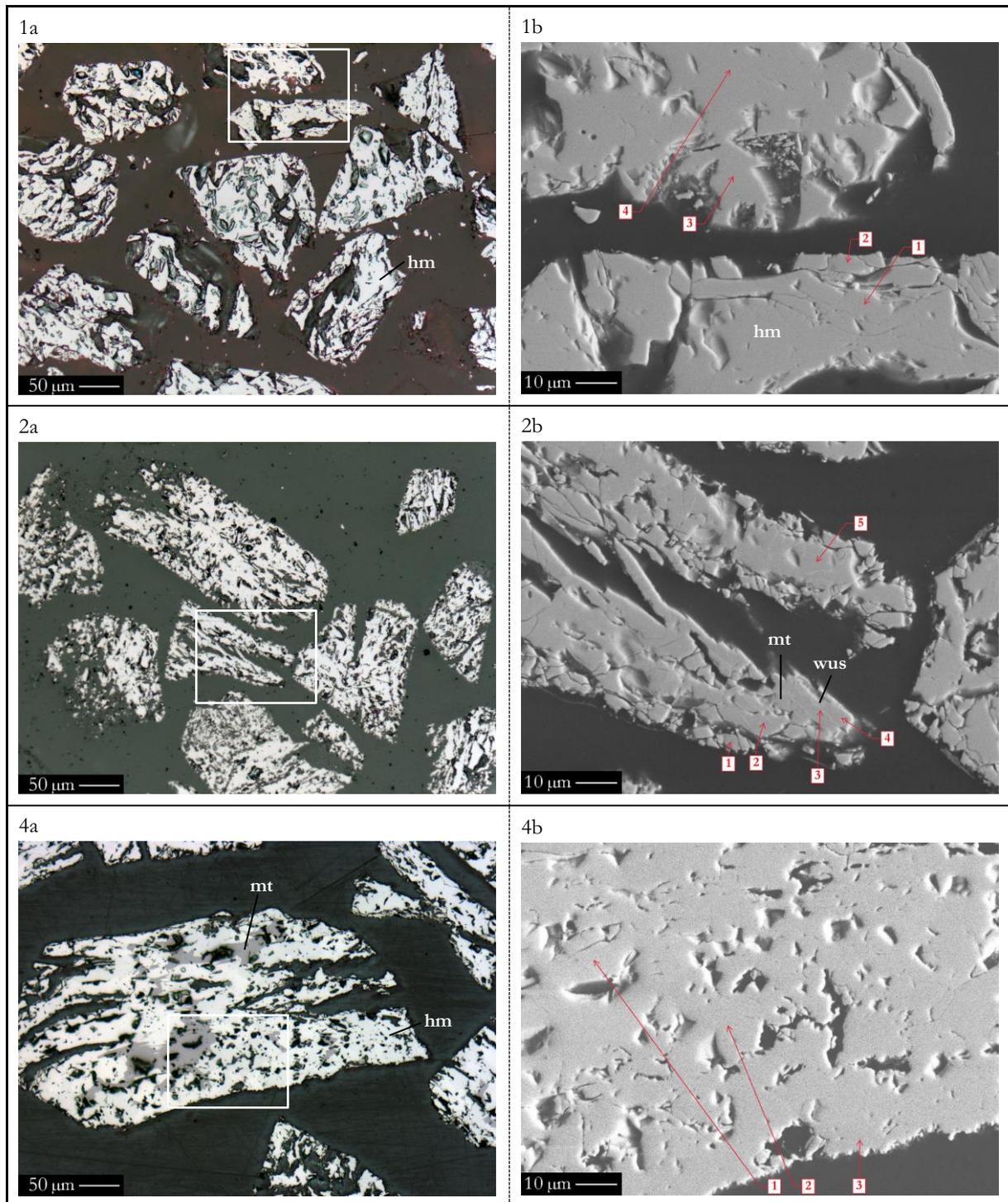
8.3.5.5 Hämatiterz, Baffinland (SGA) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Dickschliff

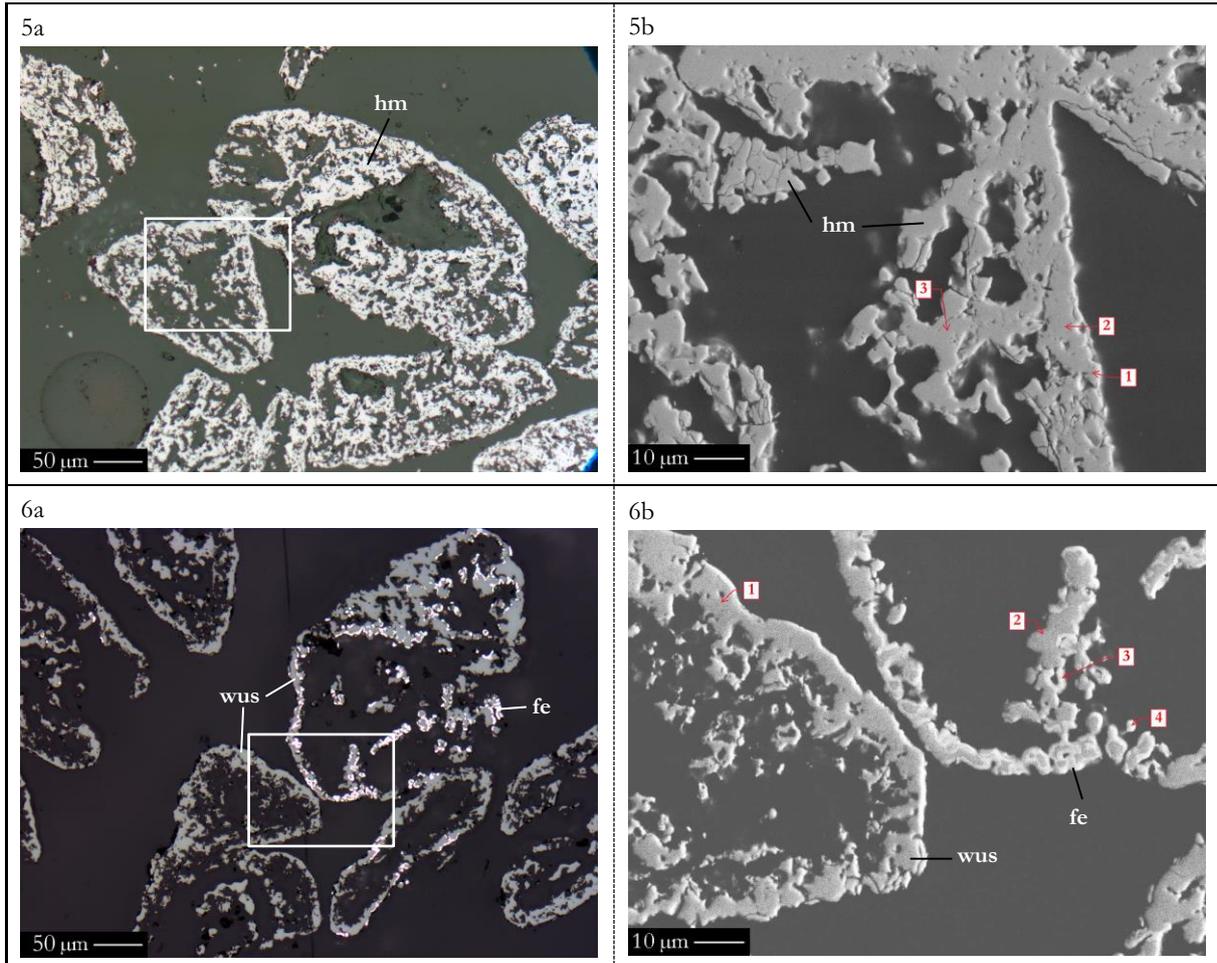
Die in Abb. 8-33 unter Auflicht und im Rückstreuelektronenbild dargestellten Proben Hämatiterz, Baffinland (SGA) zeigen bereits nach 0,0 Red.-Ox.-Zyklen (s. Abb. 8-33 1a) deutliche Veränderungen ggü. der aufbereiteten Rohprobe (s. Abb. 6-6 1), so haben sich zahlreiche Hohlräume und Poren mit Durchmessern bis zu 100 µm im Korninneren gebildet, die tlw. ganze Körner durchdringen. Auch erfährt die Kornoberfläche bedingt durch die Porenbildung eine signifikante Oberflächenvergrößerung. Gleichwohl ist die ursprüngliche Kornform noch erkennbar. Sowohl unter Auflicht, als auch im Rückstreuelektronenbild (s. Abb. 8-33 1b) ist nur eine Phase auszumachen. Die EDS-Punktmessungen zeigen in allen vier Messpunkten Fe-Konzentrationen zwischen 77,6 und 78,0 Gew.-% (s. Tab. 8-23 mit gemessenen O₂-Werten), was auf einen homogenen Aufbau aus Hämatit schließen lässt. Die Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-17) bestätigt analog XRD (s. Tab. 8-9) Hämatit als Hauptphase. Quarz ist hingegen nicht nachweisbar.

Nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen, wie in den Abb. 8-33 2 (Standardzeiten für Reduktion und Oxidation) zeigt sich eine weitere Zunahme des Porenraums ggü. Probe Nr. 1. An einigen Stellen ist nur noch ein skelettartiges Gefüge vorhanden, die Umrisse der aufbereiteten Rohproben sind hingegen noch gut zu erkennen. In den EDS-Messpunkten 1, 2, 4 und 5 liegt mit Fe-Gehalten zwischen 79,2 und 80,4 Gew.-% Magnetit vor, im Messpunkt 3 indes mit 81,7 Gew.-% Fe Wüstit (s. Tab. 8-23 mit gemessenen O₂-Werten). Der Unterschied zwischen den beiden Phasen ist im Rückstreuelektronenbild (Abb. 8-33 2b) an einem etwas helleren Grauton bei Wüstit erkennbar. Die Hauptmineralphase bildet Magnetit, was XRD (s. Tab. 8-9) und Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-17), letzteres bezogen auf die Kornoberflächen bestätigen.

Probe Nr. 4 (s. Abb. 8-33 4) zeigt nach einem Red.-Ox.-Zyklus ein mit Probe Nr. 2 vergleichbares Gefüge. Unter Auflicht (Abb. 8-33 4a) sind reliktsch im Kern Magnetit (dunkelgrau) mit Fe-Gehalten von 79,1 (Messpunkt 1) und Hämatit im Randbereich (hellgrau) mit 77,3 (Messpunkt 2) und 77,9 Gew.-% (Messpunkt 3) (s. Tab. 8-23 mit gemessenen O₂-Werten) zu erkennen. Das Rückstreuelektronenbild (Abb. 8-33 4b) zeigt keine Unterschiede im Elementkontrast. Die WDS-Elementverteilungskarten in Abb. 8-34 4 (Spektrometerbelegung 7) belegen eine homogen aufgebaute Kruste aus Eisen. Die Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-17) zeigt an der Kornoberfläche als

Hauptphase Hämatit. Des Weiteren konnte Magnetit nachgewiesen werden. Dies deckt sich mit den Erkenntnissen aus der XRD-Auswertung (s. Tab. 8-9).





Legende:

fe = Fe, hm = Hämatit, mt = Magnetit, wus = Wüstit

Abb. 8-33 Die Abbildungen zeigen jeweils Objekte in Dickschliffen der Proben Hämatiterz, Baffinland (SGA) nach 0,0 (Probe Nr. 1), 0,5 (Proben Nr. 2 und 3), 1,0 (Probe Nr. 4), 5,0 (Probe Nr. 5) und 14,5 (Probe Nr. 6) Red.-Ox.-Zyklen in der TGA a unter dem Auflichtmikroskop mit einfach polarisiertem Licht, b Rückstreuelektronenbilder mit REM bei 1000-facher Vergrößerung (20 kV Beschleunigungsspannung, C-Bedampfung) und mit in roter Farbe markierten EDS-Messpunkten. Die weißen Konturrahmen in den Abbildungen a begrenzen die vergrößerten Bildausschnitte in b.

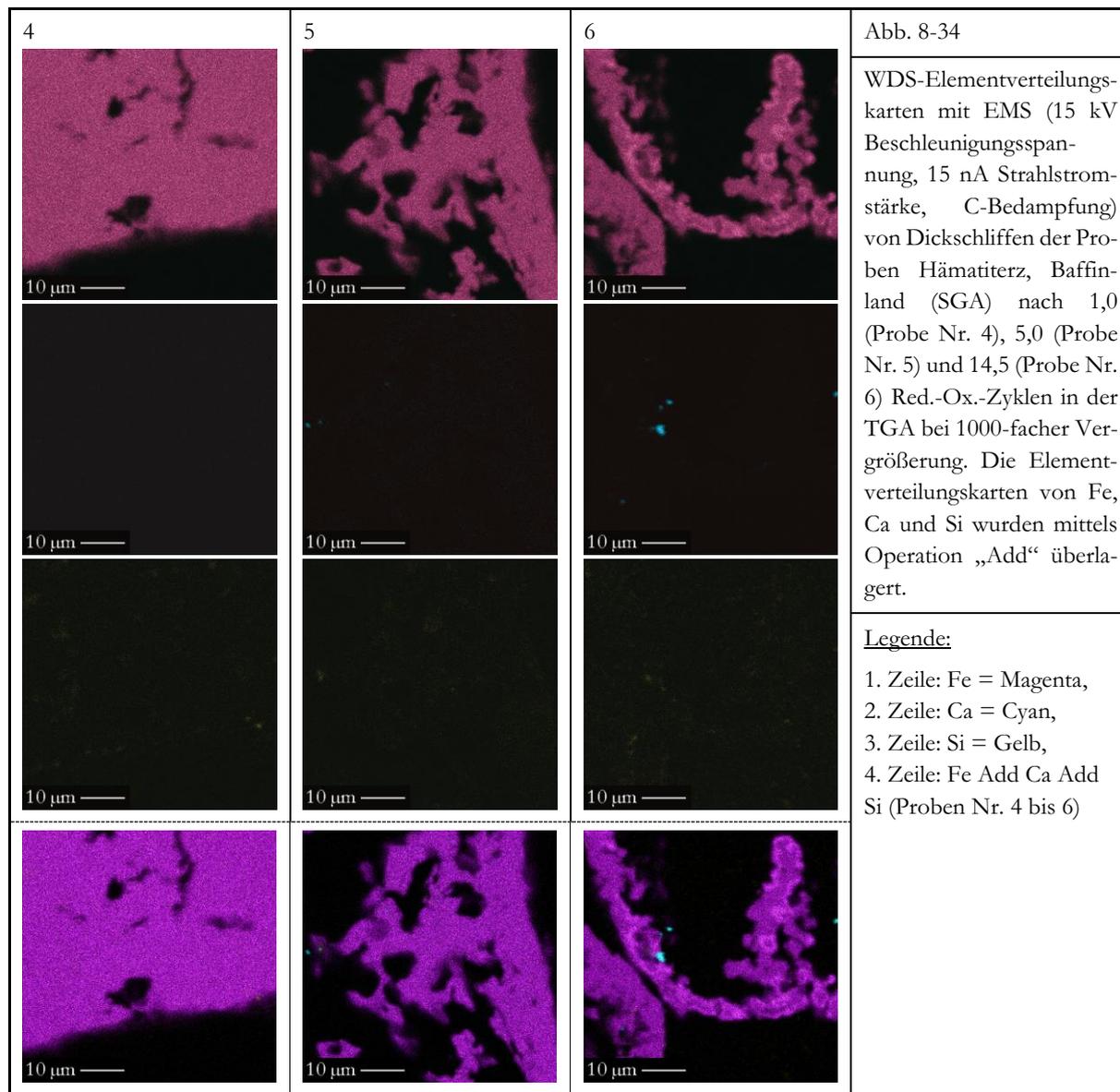
Nach 5,0 Red.-Ox.-Zyklen zeigt sich eine weitere Vergrößerung des Porenraums (s. Abb. 8-33 5), wobei insbesondere in den Kernen der Partikel Hohlräume mit einer Ausdehnung von bis zu 100 μm bestehen, die offene Porosität scheint hingegen zurückgegangen zu sein. Die Körner, die tlw. miteinander verwachsen sind, weisen eine zunehmend höhere Sphärizität und auch Rundheit auf. Unter Auflicht (s. Abb. 8-33 5a) und im Rückstreuelektronenbild (s. Abb. 8-33 5b) ist ein homogen aufgebautes Material erkennbar. Die EDS-Punktmessungen (s. Tab. 8-23 mit gemessenen O_2 -Werten) bestätigen dieses Ergebnis mit Fe-Gehalten von 77,3 Gew.-% (Messpunkt 3) bis 78,0 Gew.-% (Messpunkt 1). Auch die Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-17) zeigt an der Oberfläche nur eine Mineralphase und zwar Hämatit. Die XRD lässt neben Hämatit eine kleine Menge Quarz erkennen (s. Tab. 8-9). Die WDS-Elementverteilungskarten (Spektrometerbelegung 3) (s. Abb.

8-34 5) zeigen, wie bereits bei Probe Nr. 5 beobachtet, keine Unterschiede in den Fe-Konzentrationen der Probe. Quarz wurde auch mit dieser Methode nicht erkannt.

Pro- be Nr.	Anz. der Red.-Ox.- Zyklen	Finaler Red.-Ox. Zyklus endet mit	Mess- punkt Nr.	O (Gew.-%)	Si (Gew.-%)	Al (Gew.-%)	Fe (Gew.-%)	Total (Gew.-%)	Anzahl der Mess. (n)
1	0,0	Oxidation	1	22,1	0,19	0,22	77,6	100	3
			2	21,9	0,19	–	78,0	100	3
			3	22,1	0,17	–	77,8	100	3
			4	22,0	0,18	–	77,9	100	3
2	0,5	Reduktion	1	19,1	0,18	0,29	80,4	100	3
			2	20,2	0,19	0,34	79,3	100	3
			3	17,9	0,22	0,22	81,7	100	4
			4	19,9	0,22	0,41	79,5	100	3
			5	20,3	0,21	0,30	79,2	100	4
4	1,0	Oxidation	1	20,4	0,19	0,32	79,1	100	3
			2	22,2	0,24	0,28	77,3	100	3
			3	21,6	0,27	0,20	77,9	100	6
5	5,0	Oxidation	1	21,8	0,24	0,09	78,0	100	6
			2	21,9	0,23	0,09	77,8	100	3
			3	22,4	0,18	0,08	77,3	100	3
6	14,5	Reduktion	1	16,8	0,23	0,25	82,9	100	3
			2	16,8	0,22	0,22	82,9	100	3
			3	3,16	0,62	0,17	95,8	100	3
			4	1,53	0,25	0,10	98,5	100	3
Tab. 8-23	EDS-Punktmessungen der Probe Hämatiterz, Baffinland (SGA) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen). Die Sauerstoffgehalte wurden gemessen.								

Probe Nr. 6 (s. Abb. 8-33 6) zeigt nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen ein starkes Fortschreiten der Porenbildung, so bestehen die Körner teilweise nur noch aus einer wenige μm dicken Schicht, die einen Hohlraum umschließt, der tlw. von einem Netzwerk von Verstrebungen gestützt wird. Die Hülle verfügt dabei über eine noch höhere offene Porosität als die vorgenannte Probe. Sphärizität und auch Rundheit haben sich ggü. der Probe Nr. 5 nicht verändert. Die EDS-Analysen zeigen in den Messpunkten 1 und 2 mit jeweils 82,9 Gew.-% Fe (s. Tab. 8-23 mit gemessenen O_2 -Werten) Wüstit und in den in den Messpunkten 3 und 4 mit 95,8 und 98,5 Gew.-% sehr hohe Fe-Konzentrationen. Wüstit ist sowohl unter Auflicht (s. Abb. 8-33 6a) als auch im Rückstreuelektronenbild (s. Abb. 8-33 6a) dunkler als elementares Eisen. Bei den zuletzt genannten beiden Messpunkten konnte in der grafischen Darstellung der EDS-Messungen ein deutlich erhöhter C-Gehalt festgestellt werden. Dies könnte für die Bildung von Carbiden sprechen. Mittels Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-17) lassen sich an der Oberfläche nur Wüstit und nachgeordnet Eisen und Quarz nachweisen.

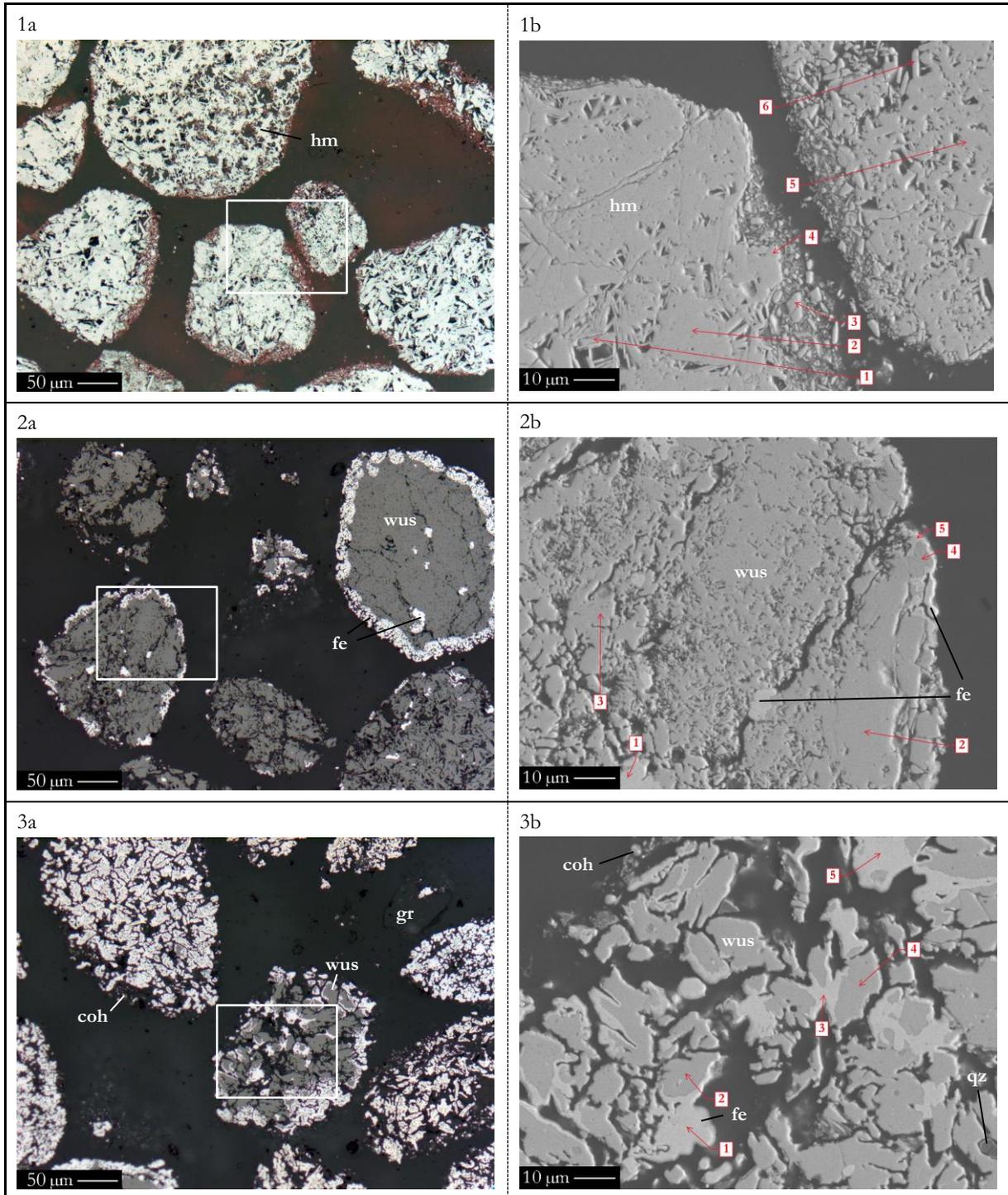
Die WDS-Elementverteilungskarten (Spektrometerbelegung 7) (s. Abb. 8-34 6) zeigen, dass Eisen die Oberflächen des Wüstits tlw. vollständig umschließt, auch auf der Korninnenseite, wie das Korn rechts im Bild belegt.

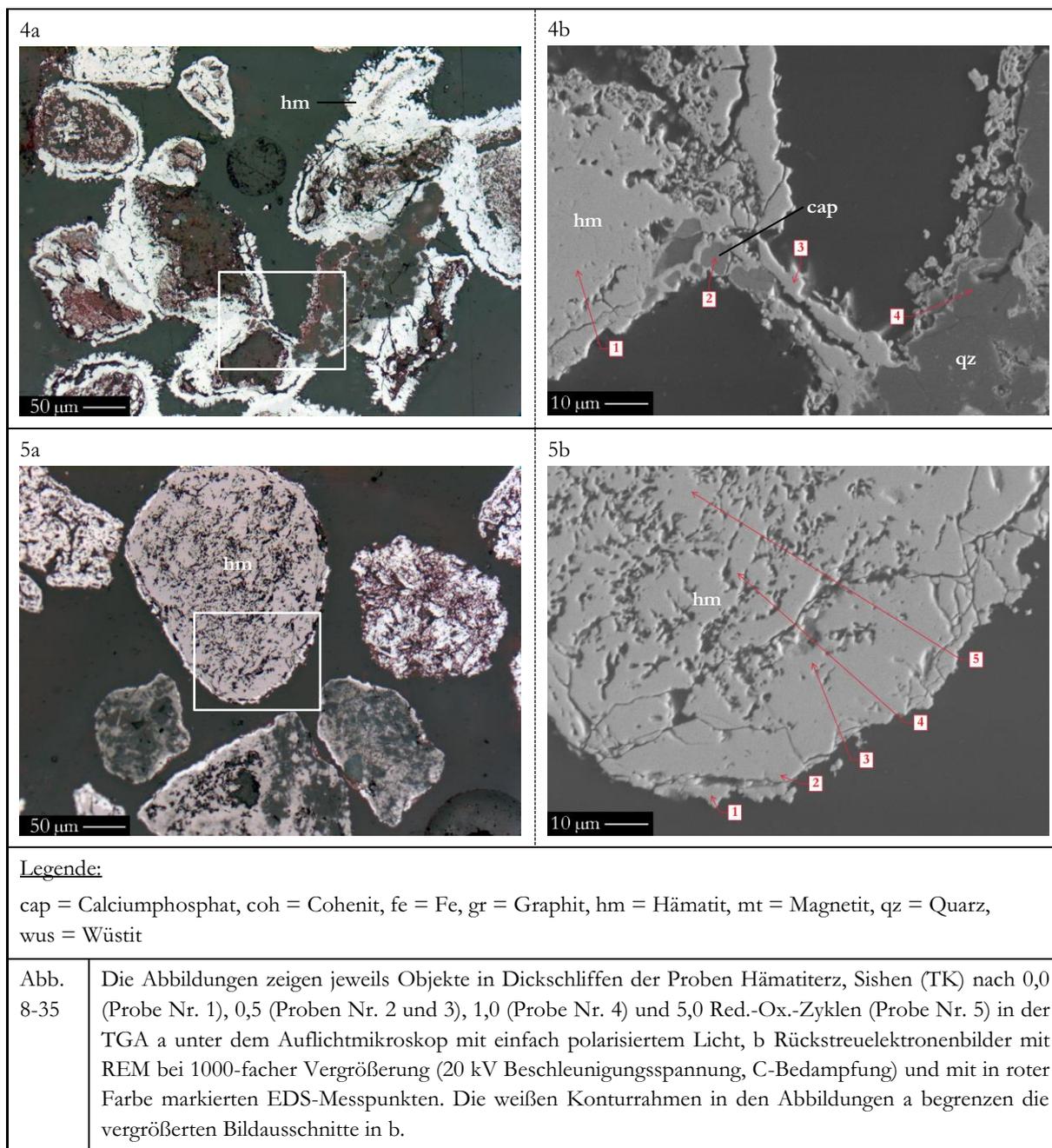


8.3.5.6 Hämatiterz, Sishen (TK) nach 0,0, 0,5, 1,0 und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Dickschliff

Die Rückstreuelektronenbilder der Proben Hämatiterz, Sishen (TK) (s. Abb. 8-35) zeigen nach 0,0 Red.-Ox.-Zyklen weder unter Auflicht (s. Abb. 8-35 1a) noch im Rückstreuelektronenbild (s. Abb. 8-35 1b) Veränderungen des Gefüges ggü. der aufbereiteten Rohprobe (s. Abb. 6-6 2). Die Fe-Gehalte in fünf von sechs EDS-Messpunkten liegen zwischen 77,2 und 77,4 Gew.-% (Messpunkte Nr. 2 bis 6) (s. Tab. 8-24 mit gemessenen O₂-Werten). In Messpunkt Nr. 1 liegt der Fe-Gehalt

etwas niedriger. Hämatit kann somit nachgewiesen werden, was sich mit Hilfe von Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-17) und XRD (s. Tab. 8-10) belegen lässt.





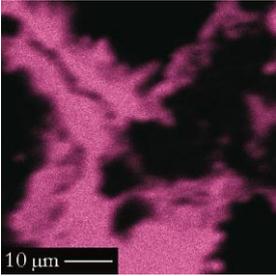
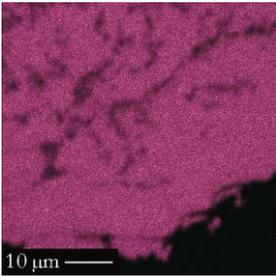
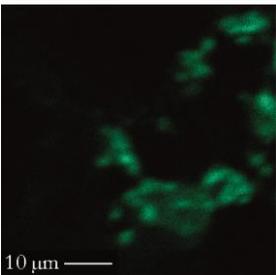
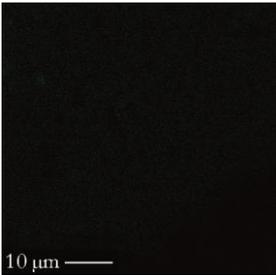
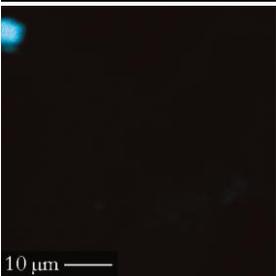
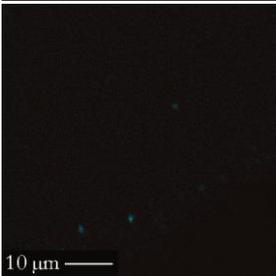
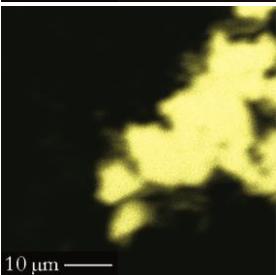
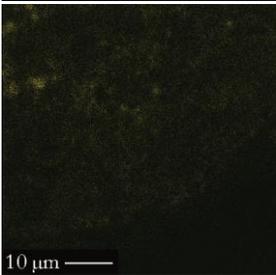
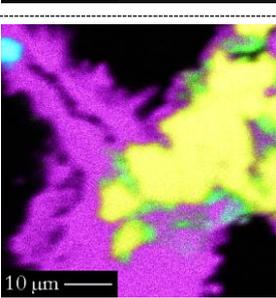
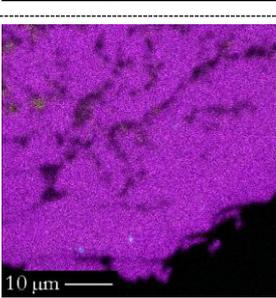
Probe Nr. 2 (s. Abb. 8-35 2) und 3 (s. Abb. 8-35 3) befanden sich beide für 0,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA. Probe Nr. 2 wurde dabei ca. 45 Minuten lang reduziert, Probe Nr. 3 für ca. 55 Minuten. Die ursprüngliche Kornform ist weiterhin deutlich erkennbar, die einzelnen Hämatitkristalle der aufbereiteten Rohprobe sind hingegen nicht mehr erkennbar. In Bezug auf die Porosität hat diese bei beiden Proben zugenommen, insbesondere auch die offene, so sind bei Probe Nr. 2 Kanäle ausgebildet, die weit in das Korn hineinreichen. Bei Probe Nr. 3 ist keine geschlossene Porosität mehr vorhanden, die Gase in der TGA konnten bis in den Kern der Körner vordringen. Probe Nr. 2 zeigt unter Auflicht (s. Abb. 8-35 2a) und im Rückstreuelektronenbild (s. Abb. 8-35 2b) helle Bereiche, sowohl im Randbereich, als auch kornförmig im Inneren einiger Partikel. Die EDS-

Punktmessungen ergeben bzgl. Probe Nr. 2 für die helle Phase einen Fe-Gehalt von 96,4 Gew.-% im Messpunkt 1 und 98,3 Gew.-% im Messpunkt 5 (s. Tab. 8-24 mit gemessenen O₂-Werten). Auch ist eine zweite dunklere Mineralphase vornehmlich im Kern, aber wie im Fall von Probe Nr. 2, auch teilweise als am Rand erkennbar. Die dunkle Phase zeigt Fe-Konzentrationen zwischen 82,0 und 82,9 Gew.-% in den Messpunkten 2 bis 4 und lässt sich als Wüstit bestimmen. Bei Probe Nr. 3 bestehen hingegen sehr viele Partikel weitgehend vollständig aus beschriebener heller Phase (s. Abb. 8-35 3a und Abb. 8-35 3b). Diese umschließt vornehmlich auch die weiterhin vorhandenen dunklen Bereiche. Die Fe-Gehalte liegen in den Messpunkten 1, 3 und 5 auf vergleichbarem Niveau der hellen Phase der Probe Nr. 2. Bei den dunklen Bereichen verhält sich dies analog. Die grafische Auswertung der EDS-Spektren der Messpunkte liefert weder für Probe Nr. 2 noch Probe Nr. 3 erhöhte C-Gehalte. Die Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-17) zeigt als Hauptphase bei Probe Nr. 2 Magnetit; zudem war amorpher Kohlenstoff nachweisbar. Dieser findet sich auch bei Probe Nr. 3, die Hauptphase ist hingegen Graphit. Die XRD (s. Tab. 8-10) bestätigt zwar Wüstit und Eisen bei Probe Nr. 2, hingegen nicht Magnetit. Im Falle von Probe Nr. 3 bestätigt das XRD-Ergebnis Graphit. Cohenit, der mit 34 Gew.-% bestimmt wurde, ist am Kornrand zusammen mit Kohlenstoff nachweisbar.

Ein Red.-Ox.-Zyklus mit ca. 40 Minuten wählender Reduktion mit anschließender ca. 50 Minuten dauernder Oxidation hat die Partikel stark verändert, so haben sich mehrere zu größeren Aggregaten verbunden, wobei viele Partikel im Inneren hohl sind oder Material hoher Porosität enthalten. Abb. 8-35 4a zeigt unter Aufsicht im unteren Teil eine dieser Hohlformen, Abb. 8-35 4b im Rückstreuungsbild. Die dominierende hellere Phase ist Hämatit und weist Fe-Gehalte von 77,6 Gew.-% (Messpunkt 1) bis 78,2 Gew.-% auf (Messpunkt 3) auf (s. Tab. 8-24 mit gemessenen O₂-Werten). An der Kornoberfläche dominiert laut Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-17) Hämatit, der mit der XRD bestätigt werden konnte (s. Tab. 8-10). Dieser umschließt im Messpunkt 2 Calciumphosphat (Ca₃(PO₄)₂) und im Messpunkt 4 Quarz. Die WDS-Elementverteilungskarten (s. Abb. 8-36 4), gemessen mit Spektrometerbelegung 3, zeigen ein Partikel mit homogenen Fe-Konzentrationen mit einem Einschluss aus Quarz, der keine Überschneidungen mit dem Fe-haltigen Bereich bildet. An einigen Stellen des Si-haltigen Korns ist, insbesondere am Rand, eine erhöhte Al-Konzentration feststellbar. Auch Calcium ist im linken oberen Eck zu finden, an dem mittels EDS-Punktmessung Calciumphosphat nachgewiesen werden konnte.

Pro- be Nr.	Anz. der Red.-Ox.- Zyklen	Finaler Red.-Ox. Zyklus endet mit	Mess- punkt Nr.	O	Si	Al	Fe	Ca	P	Cl	Total (Gew.-%)	Anzahl der Mess. (n)
				(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)		
1	0,0	Oxidation	1	23,0	0,42	0,27	76,3	–	–	–	100	5
			2	22,4	0,36	0,10	77,2	–	–	–	100	3
			3	22,3	0,23	0,30	77,2	–	–	–	100	2
			4	22,2	0,39	–	77,4	–	–	–	100	3
			5	22,4	0,33	–	77,2	–	–	–	100	3
			6	22,5	0,19	–	77,3	–	–	–	100	3
2	0,5	Reduktion	1	3,23	0,21	–	96,4	–	–	–	100	3
			2	17,0	0,57	0,30	82,1	–	–	–	100	4
			3	16,5	0,35	0,21	82,9	–	–	–	100	3
			4	17,0	0,71	0,37	82,0	–	–	–	100	3
			5	1,09	0,55	0,09	98,3	–	–	–	100	4
3	0,5	Reduktion	1	3,38	0,21	–	96,2	–	–	0,22	100	3
			2	17,9	0,35	0,26	80,6	–	–	0,89	100	4
			3	2,53	0,31	–	97,1	–	–	–	100	3
			4	17,2	0,43	0,40	81,9	–	–	–	100	3
			5	0,93	0,21	–	98,9	–	–	–	100	3
4	1,0	Oxidation	1	22,2	0,17	0,11	77,6	–	–	–	100	5
			2	32,0	0,36	0,48	2,25	44,5	17,9	–	100	5
			3	21,6	0,19	–	78,2	–	–	–	100	5
			4	47,2	50,3	0,14	2,15	–	–	–	100	5
5	5,0	Oxidation	1	24,4	0,32	0,22	75,1	–	–	–	100	3
			2	21,5	0,32	0,31	77,8	–	–	–	100	3
			3	19,8	0,49	0,48	79,2	–	–	–	100	4
			4	19,9	0,52	0,51	79,1	–	–	–	100	3
			5	20,2	0,52	0,60	78,7	–	–	–	100	5
Tab. 8-24	EDS-Punktmessungen der Probe Hämatiterz, Sishen (TK) nach 0,0, 0,5, 1,0 und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen). Die Sauerstoffgehalte wurden gemessen.											

Probe Nr. 5 zeigt das Hämatiterz nach 5,0 Red.-Ox.-Zyklen (s. Abb. 8-35 5). Die Partikel haben ihre ursprüngliche Kornform beibehalten, einzelne Hämatitkristalle sind tlw. noch erkennbar wie die Körner im rechten Bildteil der Abb. 8-35 5a belegen, hingegen befindet sich im Kern vieler Körner oftmals ein Hohlraum, der von einer Kruste umgeben ist (nicht dargestellt). Ein heller Saum umgibt auch das in der Bildmitte abgebildete Korn. Die WDS-Elementverteilungskarten (s. Abb. 8-36 5), gemessen mit Spektrometerbelegung 3, zeigen einen über das gesamte Korn hinweg identischen Fe-Gehalt. Das EDS hingegen liefert in Messpunkt 1, im hellen Randbereich, der sich im Rückstreuielektronenbild (s. Abb. 8-35 5b) nicht vom übrigen Material unterscheidet, Fe-Gehalte von 75,1 Gew.-%. Die Messpunkte 2 bis 5 zeigen Fe-Gehalte zwischen 77,8 Gew.-% (Messpunkt 2) und 79,1 Gew.-% (Messpunkte 4) und lassen sich als Hämatit bestimmen. Die Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-17) belegt Hämatit als Hauptphase an den Kornoberflächen wie auch die XRD (s. Tab. 8-10), erklärt hingegen das Auftreten der hellen Säume unter Auflicht nicht.

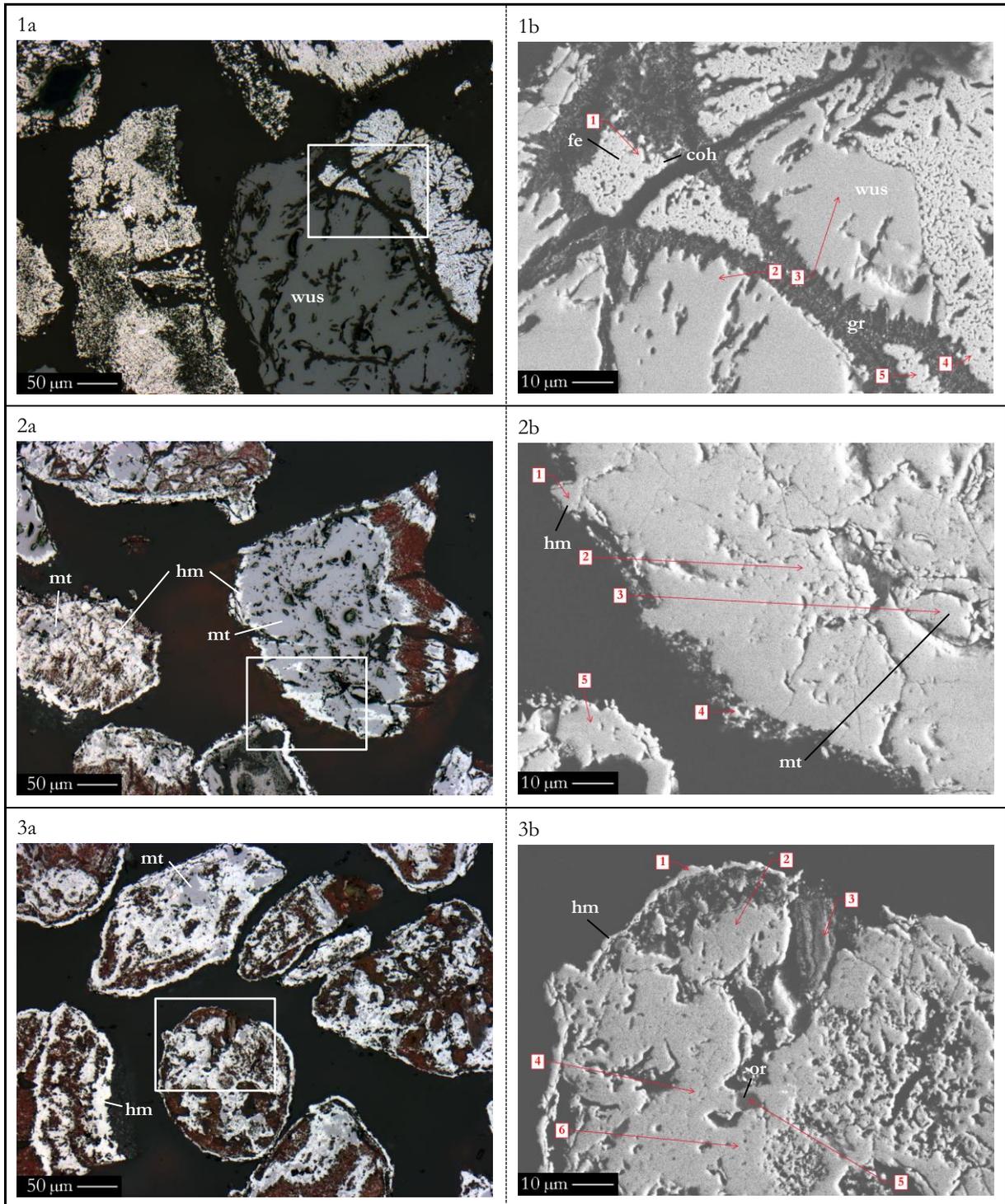
4	5	Abb. 8-36
		<p>WDS-Elementverteilungskarten mit EMS (15 kV Beschleunigungsspannung, 15 nA Strahlstromstärke, C-Bedampfung) von Dickschliffen der Proben Hämatiterz, Sishen (TK) nach 1,0 (Probe Nr. 4) und 5,0 (Probe Nr. 5) Red.-Ox.-Zyklen in der TGA bei 1000-facher Vergrößerung. Die Elementverteilungskarten von Fe, Ca und Si wurden mittels Operation „Add“ überlagert.</p>
		<p><u>Legende:</u></p> <p>1. Zeile: Fe = Magenta, 2. Zeile: Al = Grün, 3. Zeile: Ca = Cyan, 4. Zeile: Si = Gelb, 5. Zeile: Fe Add Al Add Ca Add Si (Proben Nr. 4 und 5)</p>
		
		
		

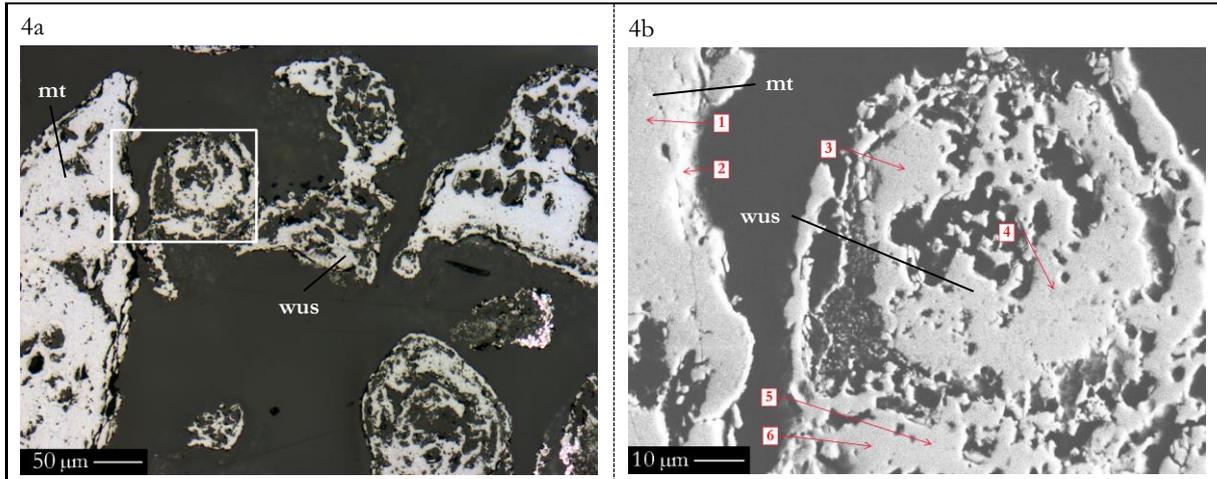
8.3.5.7 Roter Glaskopf, Toulkine (IMI) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Dickschliff

Die vier Rückstreuielektronenbilder der Proben Roter Glaskopf, Toulkine (IMI) (s. Abb. 8-37) zeigen bereits nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen (s. Abb. 8-37 1, Probe Nr. 1) deutliche Veränderungen des Gefüges ggü. der aufbereiteten Rohprobe (s. Abb. 6-2 3), auch sind Körner miteinander verwachsen, was zu einer Vergrößerung der Korndurchmesser auf bis zu 300 µm führte, wie unter Auflicht in Abb. 8-37 1a erkennbar ist. Die ursprünglich im Rückstreuielektronenbild beobachtete faserige Struktur ist in Abb. 8-37 1b verschwunden, hingegen sind zwei Mineralphasen nachweisbar, von denen eine sowohl unter Auflicht als auch im Rückstreuielektronenbild dunkel erscheint und nur wenige größere Poren mit sowohl offener als auch geschlossener Porosität aufweist, die sich tlw. durch ganze Körner erstrecken und eine zweite Phase, die hell erscheint und eine vornehmlich geschlossene Porosität durch eine Vielzahl von Poren mit Durchmessern im µm-Maßstab bis max. 20 µm zeigt. Im oberen Bildteil erstreckt sich ein langer Riss durch beide Mineralphasen hindurch. Tab. 8-25 mit gemessenen O₂-Werten liefert in den Messpunkten 2 und 3 Fe-Gehalte von 80,3 und 80,5 Gew.-%, geringe Mengen Aluminium und 1,35 bzw. 1,36 Gew.-% Si. Dies deutet auf das Mineral Wüstit mit einem geringen Si-Anteil hin. Die Fe-Gehalte in den Messpunkten 1, 4 und 5 fallen mit Werten zwischen 93,0 und 96,8 Gew.-% deutlich höher aus. Die WDS-Elementverteilungskarten (s. Abb. 8-38 1), gemessen mit Spektrometerbelegung 3, belegen die Differenzen in den Fe-Gehalten, zeigen aber innerhalb des Porennetzes erhöhte Al-, Ca- und Si-Gehalte, die nicht interpretiert werden können. Die grafische Darstellung des EDS-Spektrums zeigt im Randbereich tlw. eine signifikante Erhöhung des C-Gehalts, was auf Cohenit schließen lässt, ansonsten sprechen die Messwerte für elementares Eisen. Die Si-Gehalte deuten analog der zuvor besprochenen Messpunkte 2 und 3 auf Quarz hin. Graphit bildet laut Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-17) die Kornoberfläche. Besonders in Abb. 8-37 1b ist in den offenen Poren eine weitere dunkle Phase erkennbar, bei der es sich um Graphit handeln könnte. Die XRD bestätigt die beobachteten Mineralphasen (s. Tab. 8-11).

Abb. 8-37 2 zeigt nach einem Red.-Ox.-Zyklus ein anderes Bild, so liegt hier keine Veränderung der Korngrößen ggü. der aufbereiteten Rohprobe vor. Das Porenvolumen hat hingegen deutlich zugenommen, insbesondere der Anteil an offener Porosität. Im Randbereich zeigen sich unter Auflicht (s. Abb. 8-37 2a) hellere Bereiche. Im Rückstreuielektronenbild (s. Abb. 8-37 2b) ist kein Elementkontrast erkennbar, auch die WDS-Elementverteilungskarten (s. Abb. 8-38 2), gemessen mit Spektrometerbelegung 6, zeigen keine Konzentrationsunterschiede bei Eisen. Die Fe-Konzentrationen fallen in diesen Bereichen mit 75,2 Gew.-% (Messpunkt 4) bis 76,2 Gew.-% (Messpunkt 1) (s. Tab. 8-25) in den Bereich von Hämatit, was die Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab.

8-17) bestätigt. Bei beiden Messpunkten kann zudem Quarz bestimmt werden, wobei der Quarzgehalt bei Messpunkt 4 überwiegt, was die WDS-Elementverteilungskarte von Silicium belegt. In den Messpunkten 2, 3 und 5 kann in den Kernbereichen der Körner mit Fe-Gehalten zwischen 78,3 und 79,1 Gew.-% Magnetit nachgewiesen werden.





Legende:

coh = Cohenit, fe = Fe, gr = Graphit, hm = Hämatit, mt = Magnetit, or = Orthoklas, qz = Quarz, wus = Wüstit

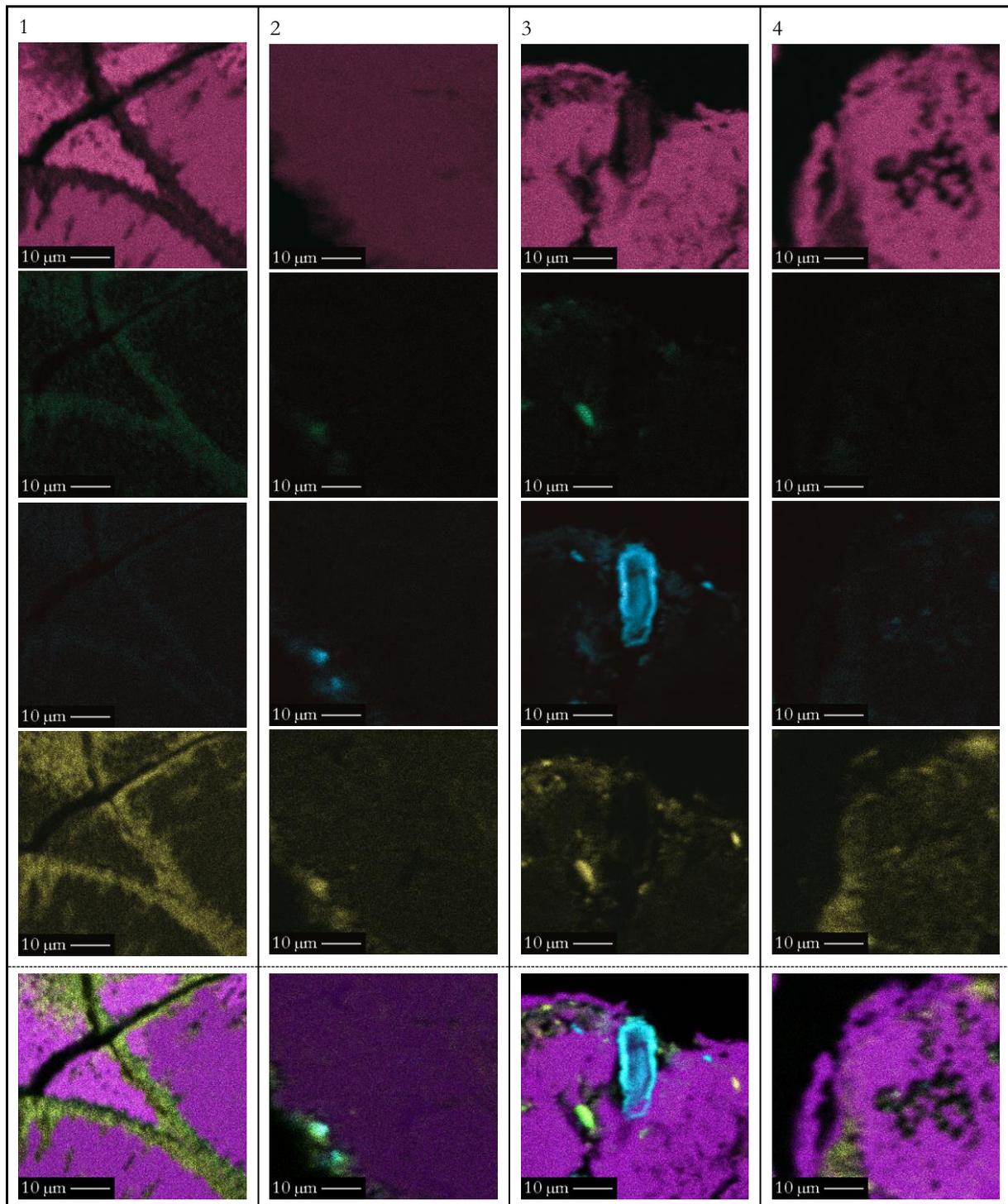
Abb. 8-37	Die Abbildungen zeigen jeweils Objekte in Dickschliffen der Proben Roter Glaskopf, Toulkine (IMI) nach 0,5 (Probe Nr. 1), 1,0 (Probe Nr. 2), 5,0 (Probe Nr. 3) und 14,5 (Probe Nr. 4) Red.-Ox.-Zyklen in der TGA a unter dem Auflichtmikroskop mit einfach polarisiertem Licht, b Rückstreuelektrenbilder mit REM bei 1000-facher Vergrößerung (20 kV Beschleunigungsspannung, C-Bedampfung) und mit in roter Farbe markierten EDS-Messpunkten. Die weißen Konturrahmen in den Abbildungen a begrenzen die vergrößerten Bildausschnitte in b.
-----------	---

Die Proben sind nach 5,0 Red.-Ox.-Zyklen ähnlich aufgebaut wie nach einem Red.-Ox.-Zyklus, so sind auch hier noch Kerne aus Magnetit vorhanden, die sich unter Auflicht (s. Abb. 8-37 3a) deutlich vom helleren Hämatit in den Messpunkten 1, 2, 4 bis 6 (vgl. Tab. 8-25) abheben. Hämatit kann in allen Fällen in den Randzonen, wie mittels Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-17) belegt, aber auch tlw. im kompletten Partikel beobachtet werden. Anzumerken ist, dass die Porosität in allen Teilen der Körner zugenommen hat und sich tlw. direkt unterhalb der Kruste Hohlräume gebildet, die Kornformen sich hingegen nicht verändert haben. In Messpunkt 3 können MgO und CaO als Bestandteile zersetzten Dolomits nachgewiesen werden. Der Fe-Gehalt im Kern des Körnchens, wie auch in den WDS-Elementverteilungskarten (s. Abb. 8-38 3), gemessen mit Spektrometerbelegung 6, erkennbar, lässt sich nicht erklären. Orthoklas (KAlSi_3O_8) lässt sich in Messpunkt 5 nachweisen.

Pro- be Nr.	Anz. der Red.-Ox.- Zyklen	Finaler Red.-Ox. Zyklus endet mit	Mess- punkt Nr.	O	Si	Al	Fe	Ca	K	Mg	Mn	Cl	Total	Anzahl der Mess. (n)
				(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	
1	0,5	Reduktion	1	3,23	1,64	0,43	94,3	–	–	–	–	–	100	4
			2	17,3	1,35	0,63	80,3	–	–	–	–	–	100	6
			3	17,0	1,36	0,80	80,5	–	–	–	–	–	100	14
			4	1,03	1,21	0,74	96,8	–	–	–	–	–	100	4
			5	4,98	1,20	0,44	93,0	–	–	–	–	–	100	3
2	1,0	Oxidation	1	22,0	0,82	0,35	76,8	–	–	–	–	–	100	4
			2	20,0	0,62	0,18	79,1	0,12	–	–	–	–	100	3
			3	20,4	0,65	0,22	78,7	–	–	–	–	–	100	6
			4	23,1	1,36	0,27	75,2	–	–	–	–	–	100	4
			5	21,4	0,22	0,18	78,3	–	–	–	–	–	100	5
3	5,0	Oxidation	1	22,9	0,27	0,29	76,2	0,11	–	0,27	–	–	100	5
			2	22,5	1,52	0,72	74,1	0,83	–	0,29	–	–	100	5
			3	28,3	1,05	0,32	31,3	11,4	–	26,4	0,74	0,54	100	5
			4	21,1	1,17	0,65	76,2	0,51	–	0,31	–	–	100	5
			5	41,0	33,8	10,1	3,18	–	11,6	–	–	–	100	5
			6	22,5	1,71	0,65	74,6	0,42	–	0,13	–	–	100	7
4	14,5	Reduktion	1	19,9	1,28	0,55	78,1	0,18	–	–	–	–	100	6
			2	14,0	0,92	0,50	84,1	0,10	–	0,11	–	0,38	100	6
			3	17,4	0,87	0,35	81,4	–	–	–	–	–	100	5
			4	17,3	0,92	0,35	81,3	0,10	–	–	–	–	100	7
			5	17,1	0,20	0,31	82,5	–	–	–	–	–	100	3
			6	17,0	0,17	0,30	82,6	–	–	–	–	–	100	3

Tab. 8-25 EDS-Punktmessungen der Probe Roter Glaskopf, Toulkine (IMI) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen).
Die Sauerstoffgehalte wurden gemessen.

Nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen hat sich die bereits bei Probe Nr. 3 beschriebene Randzone von manchen Partikeln abgelöst. Abb. 8-37 4a zeigt unter Aufsicht und in der Vergrößerung im Rückstreu-elektronenbild (Abb. 8-37 4b) eine solche beginnende Ablösung. Die ursprüngliche Kornform ist folglich bei vielen Körnern nicht mehr erkennbar, auch hat das Porenvolumen stark zugenommen. Die EDS-Punktmessungen ergeben in Messpunkt 1 im Kornzentrum eines großen Partikels mit 78,1 Gew.-% Fe-Gehalt (s. Tab. 8-25) Magnetit mit einem Si-Gehalt von 1,28 Gew.-%. An allen weiteren Messpunkten kann mit Fe-Gehalten zwischen 81,3 und 84,1 Gew.-% Wüstit (Messpunkte Nr. 2 bis 6) festgestellt werden, was die Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-17) als Hauptphase bestätigt. Mittels Mikro-Raman-Spektroskopie konnte auch elementares Eisen identifiziert werden. Die WDS-Elementverteilungskarten (s. Abb. 8-38 4), gemessen mit Spektrometerbelegung 6, zeigen eine relativ homogene Fe-Verteilung, aber auch Silicium über das Korn verteilt, was die EDS-Messungen bereits belegten. Dies könnte auf fein verteilten Quarz hindeuten, wie bereits bei den vorigen Probennummern vermutet.



Legende:

1. Zeile: Fe = Magenta, 2. Zeile: Al = Grün, 3. Zeile: Ca = Cyan, 4. Zeile: Si = Gelb,
5. Zeile: Fe Add Ca Add Si (Proben Nr. 1 bis 4)

Abb. 8-38 WDS-Elementverteilungskarten mit EMS (15 kV Beschleunigungsspannung, 15 nA Strahlstromstärke, C-Bedampfung) von Dickschliffen der Proben Roter Glaskopf, Toulkine (IMI) nach 0,5 (Probe Nr. 1), 1,0 (Probe Nr. 2), 5,0 (Probe Nr. 3) und 14,5 (Probe Nr. 4) Red.-Ox.-Zyklen in der TGA bei 1000-facher Vergrößerung. Die Elementverteilungskarten von Fe, Ca, Si und Al wurden mittels Operation „Add“ überlagert.

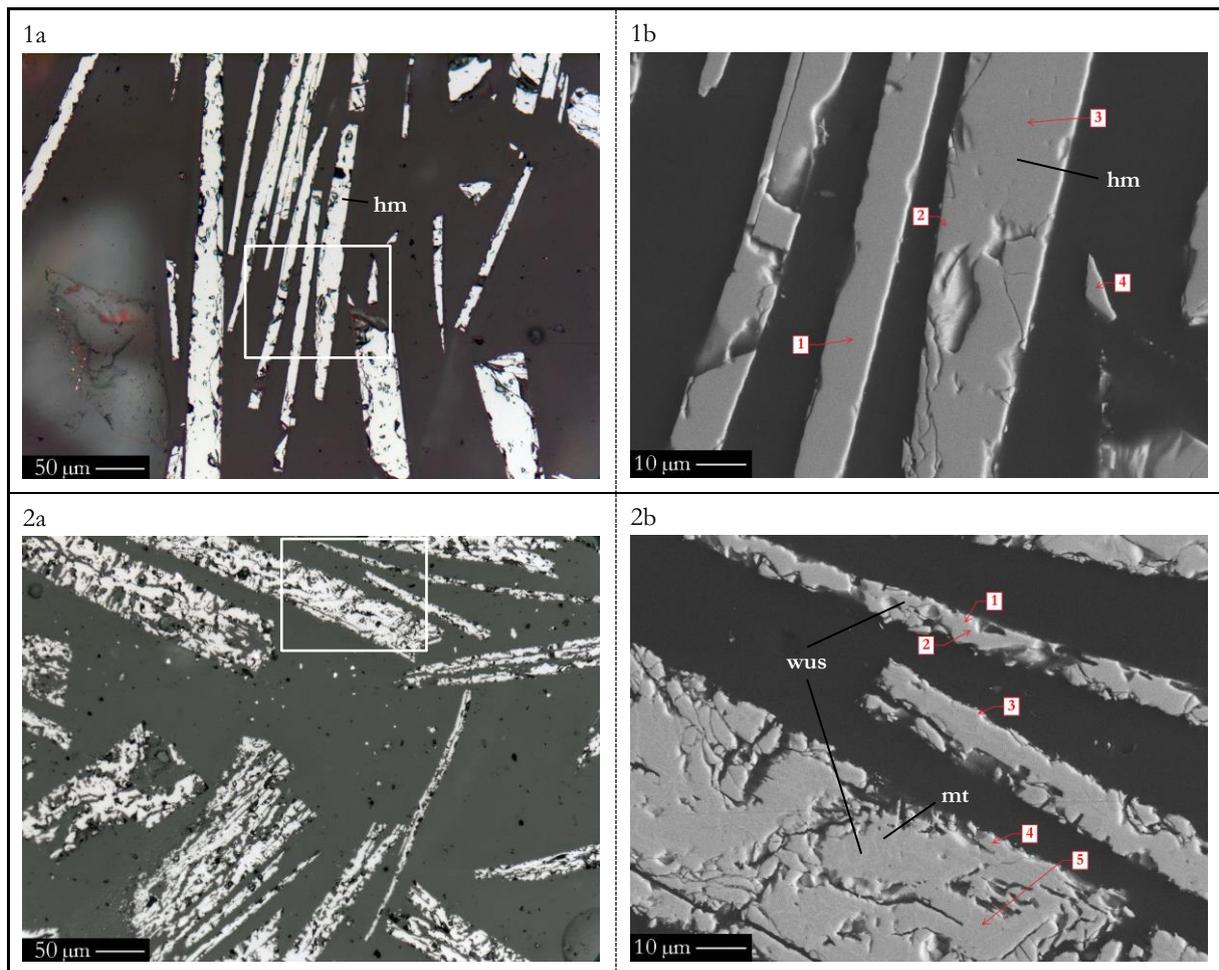
8.3.5.8 MIOX ME400, Waldenstein (KMI) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Dickschliff

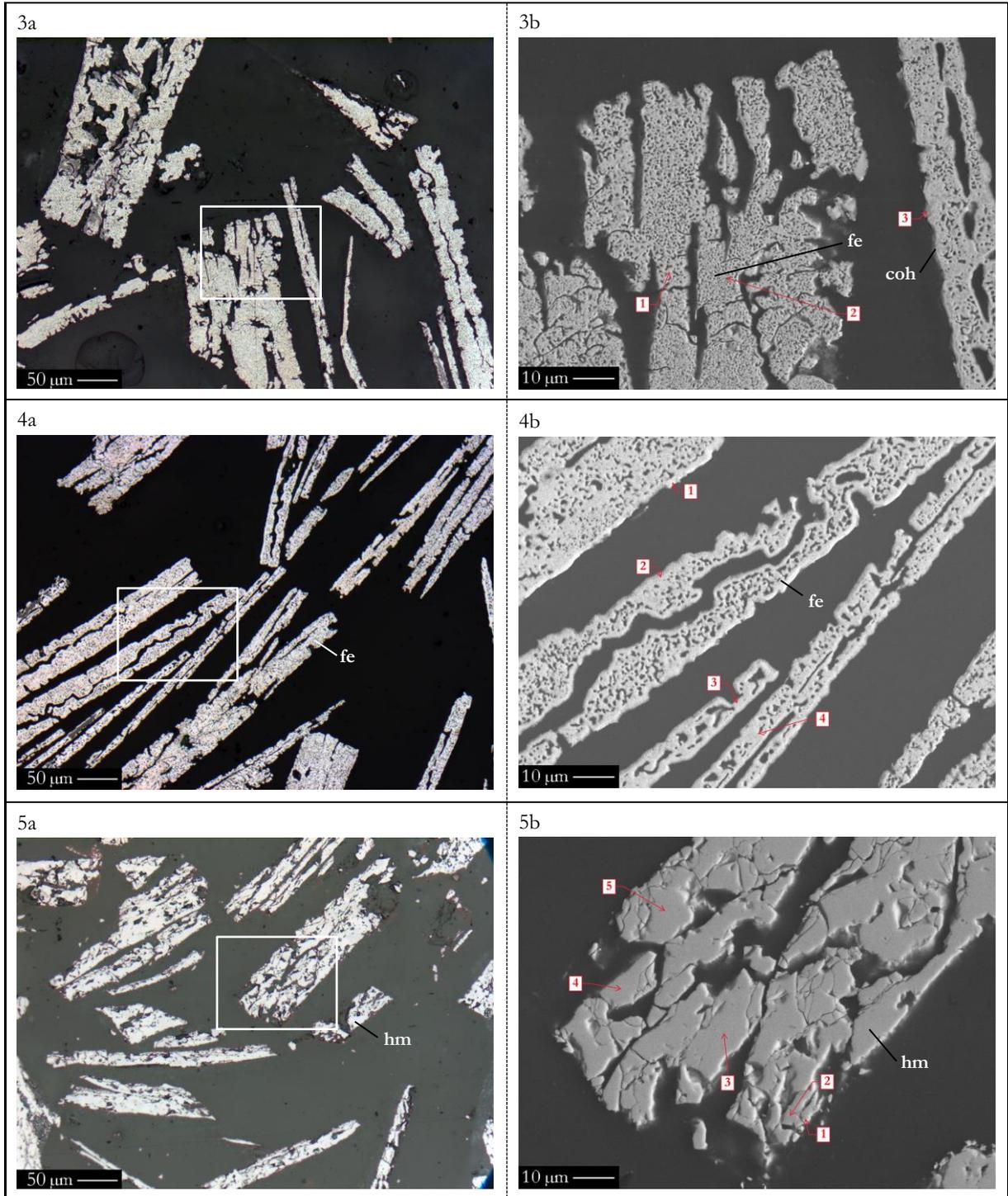
Die Probe MIOX ME400, Waldenstein (KMI) (s. Abb. 8-39) wird mit sieben Probennummern besprochen. Das porenfreie Gefüge der aufbereiteten Rohprobe (s. Abb. 6-6 4) ist noch in Abb. 8-39 1 bei 0,0 Red.-Ox.-Zyklen erkennbar. Auch zeigen die EDS-Messpunkte 1 bis 4 mit Fe-Konzentrationen von 77,3 bis 77,6 Gew.-% unverändert Hämatit, wie auch Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-17) und XRD (s. Tab. 8-12).

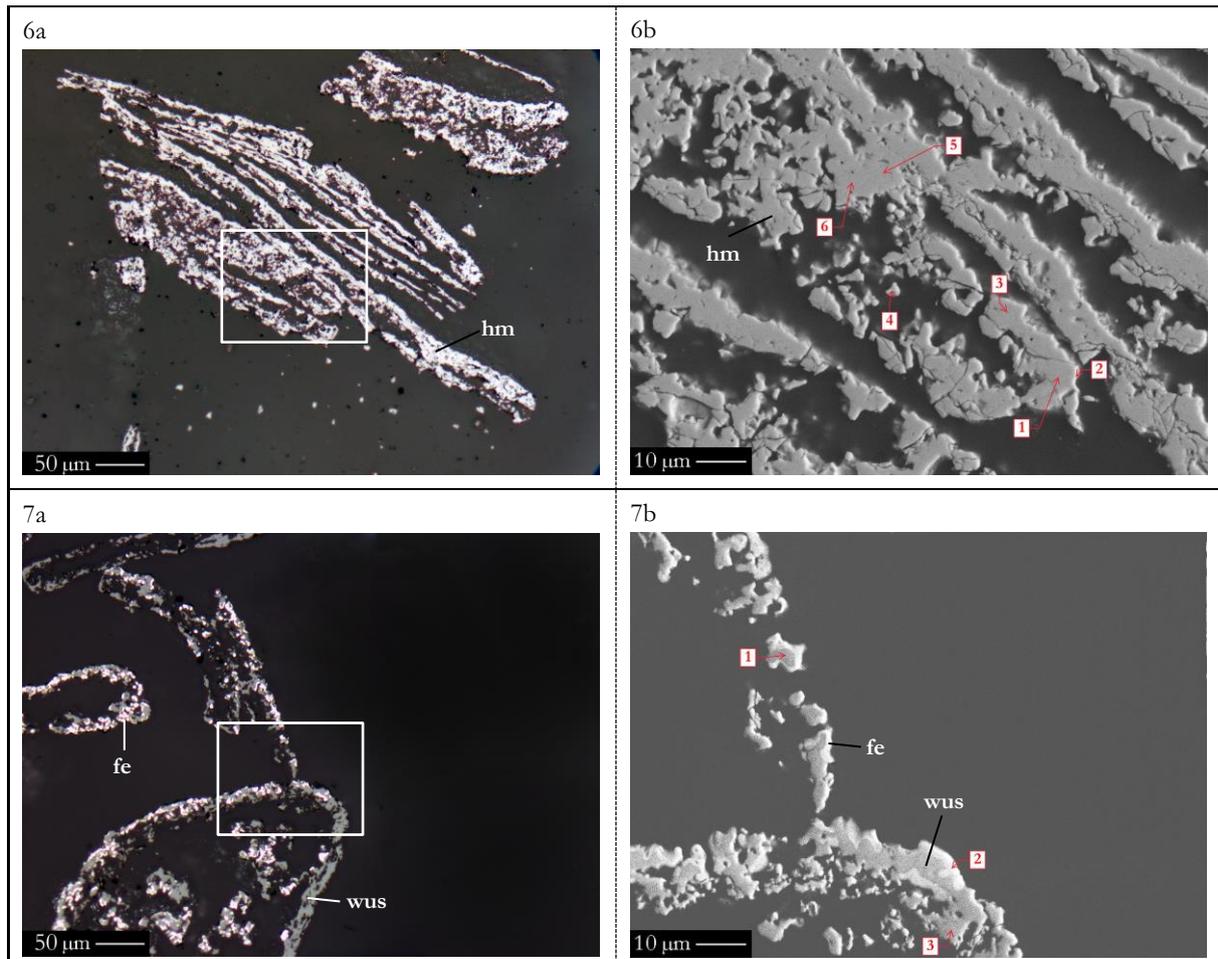
Die folgenden drei Proben (Proben Nr. 2 bis 4) befanden sich jeweils für 0,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA, jedoch mit unterschiedlich lang gewählten Reduktionszeiten. Bei Probe Nr. 2 lag die Reduktionszeit im Standardbereich, bei 3 und 4 war diese mit ca. 25 Minuten deutlich länger gewählt. Es kommt verändernd hinzu, dass bei Probe Nr. 4 dem Reduktionsvorgang eine Haltezeit von ca. 20 Minuten unter Stickstoffatmosphäre nachgeschaltet war. Bei Probe Nr. 2 ist sowohl unter Auflicht (s. Abb. 8-39 2a) als auch im Rückstreuelektronenbild (s. Abb. 8-39 2b) eine starke Porenbildung am Kornrand und im Kornzentrum in Form von offener und geschlossener Porosität zu beobachten. Bei den Probe Nr. 3 und 4 verhält sich dies dahingehend anders, dass sich viele Poren im μm -Bereich, analog den stark Fe-haltigen Bereichen in Abb. 8-37 1b, innerhalb der leistenartigen Körner gebildet haben, die über eine porenfreie Kruste verfügen. Die offene Porosität hat weiter zugenommen. Poren erstrecken sich tlw. über 200 μm durch ganze Körner hindurch. Anzumerken ist, dass die ursprüngliche Kornform weiterhin gut erkennbar ist, auch scheint kein Verwachsen einzelner Körner stattgefunden zu haben, wohl aber eine Aufspaltung der Sauerstoffträger in weitere Leisten. Die Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-17) zeigt für Probe Nr. 2 Hämatit an der Oberfläche, auch Magnetit konnte nachgewiesen werden. Probe Nr. 3 enthält Graphit als Hauptphase; amorpher Kohlenstoff ist nachweisbar. Probe Nr. 4 zeigt als Hauptphase Eisen zudem sind Graphit und Graphen nachweisbar. Die Röntgenpulverdiffraktometrie (s. Tab. 8-12) hatte für Probe Nr. 2 und eine Reduktionszeit im Standardbereich 30 Gew.-% Magnetit, 66 Gew.-% Wüstit und 2 Gew.-% Eisen ergeben. Die EDS-Punktmessungen (s. Tab. 8-26) zeigen in den Messpunkten 1 und 2 Fe-Gehalte von 82,8 und 82,9 Gew.-% und damit Wüstit, in den Messpunkten 3 bis 5 liegen diese zwischen 80,2 und 81,0 Gew.-%, was auf Magnetit hinweist. Im Rückstreuelektronenbild (s. Abb. 8-39 3b) erscheint Wüstit etwas heller und durchadert den Magnetit. Bei 25 Minuten Haltezeit verschob sich die Mineralphasenverteilung deutlich hin zu Fe-haltigen, O_2 -armen Phasen, so konnten 74 Gew.-% Eisen, 15 Gew.-% Wüstit und 9 Gew.-% Cohenit gemessen werden (Probe Nr. 3). In den Messpunkten 1 und 2 ist mittels EDS elementares Eisen nachweisbar, im Messpunkt 3 liegt der Fe-Gehalt mit 95,6 Gew.-% hingegen etwas niedriger. Die grafische Darstellung der EDS-Spektren zeigt, dass die C-Gehalte bei allen drei Messpunkten dieser

Probe erhöht sind, an den Messpunkten 1 und 3 hingegen besonders stark, was auf Cohenit hindeutet. Mit zusätzlicher Haltezeit unter Stickstoffatmosphäre fand laut XRD-Analyse eine vollständige Umwandlung in elementares Eisen statt (Probe Nr. 4). Die Messpunkte Nr. 1 und 2 im Randbereich zeigen Eisen, im Kern fallen die Fe-Gehalte mit 94,1 bis 94,7 Gew.-% in den Messpunkte 4 und 3 etwas niedriger aus. Im Gegensatz zu Probe Nr. 3 kann keine Erhöhung der C-Gehalte erkannt werden, weshalb sich die These bestätigt, dass elementares Eisen vorhanden ist. Die WDS-Elementverteilungskarten (s. Abb. 8-40 4) zeigen poröse Partikel mit konstant hohem Fe-Gehalt (gemessen mit Spektrometerbelegung 3). Zudem kann mittels WDS Quarz als Einzelkorn nachgewiesen werden.

Probe Nr. 5 erinnert mit einem Red.-Ox.-Zyklus vom Gefüge her wieder an die Probe Nr. 2. Die Hohlräume im Korninneren und auch die offene Porosität haben weiter zugenommen (s. Abb. 8-39 5a). Die EDS-Punktmessungen führen mit Fe-Gehalten von 76,2 bis 77,8 Gew.-% zu Hämatit, was auch die Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-17), die XRD (s. Tab. 8-12) und die WDS-Elementverteilungskarten (s. Abb. 8-40 5), gemessen mit Spektrometerbelegung 3, bestätigen.







Legende:

coh = Cohenit, fe = Fe, hm = Hämatit, mt = Magnetit, wus = Wüstit

Abb. 8-39	Die Abbildungen zeigen jeweils Objekte in Dickschliffen der Proben MIOX ME400, Waldenstein (KMI) nach 0,0 (Probe Nr. 1), 0,5 (Proben Nr. 2, 3 und 4) 1,0 (Probe Nr. 5), 5,0 (Probe Nr. 6) und 14,5 (Probe Nr. 7) Red.-Ox.-Zyklen in der TGA a unter dem Auflichtmikroskop mit einfach polarisiertem Licht, b Rückstreuelektronenbilder mit REM bei 1000-facher Vergrößerung (20 kV Beschleunigungsspannung, C-Bedampfung) und mit in roter Farbe markierten EDS-Messpunkten. Die weißen Konturrahmen in den Abbildungen a begrenzen die vergrößerten Bildausschnitte in b.
-----------	--

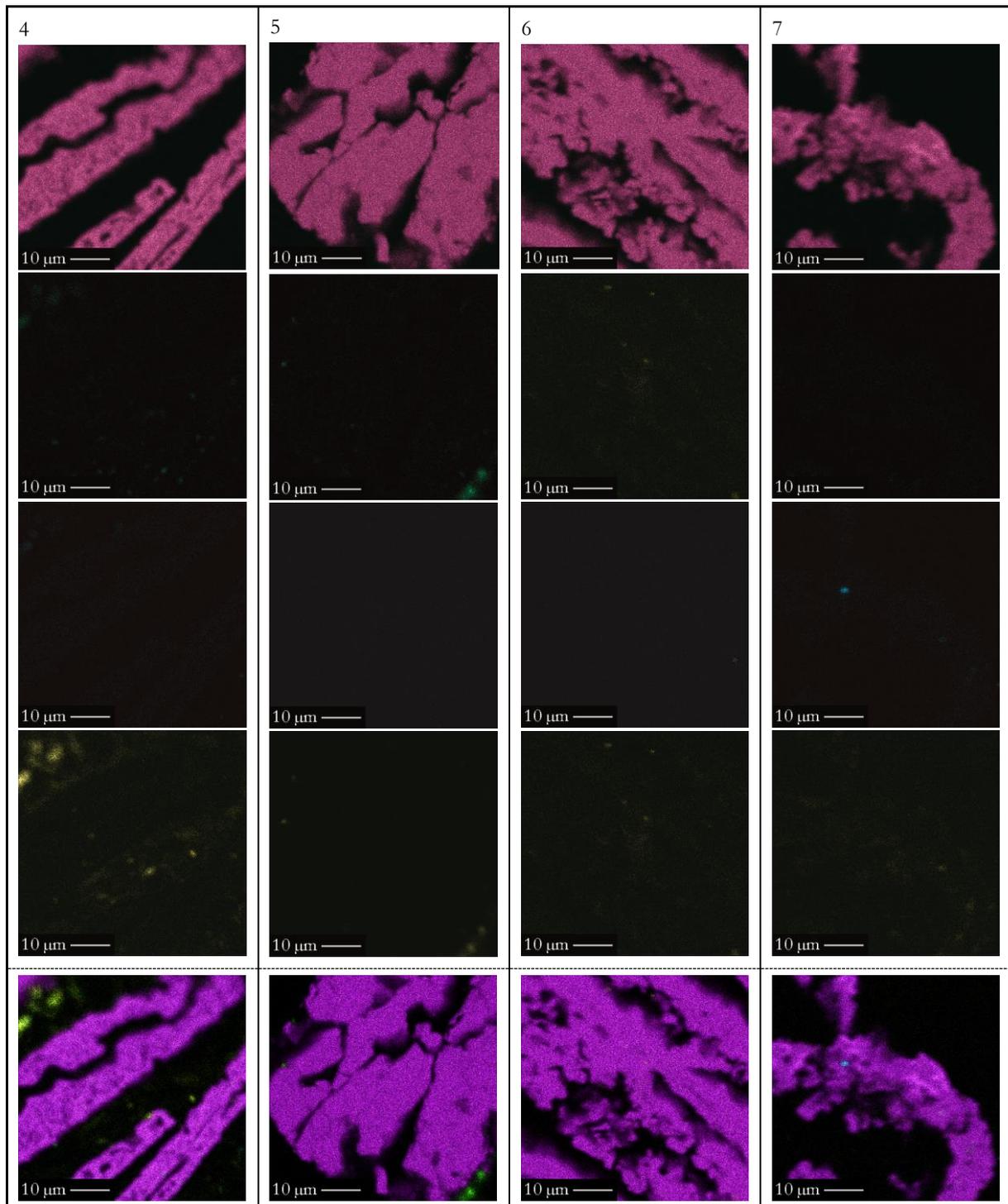
Nach 5,0 Red.-Ox.-Zyklen (Probe Nr. 6) ist die ursprüngliche Kornform kaum mehr erkennbar. Die bereits beobachteten Hohlräume haben sich weiter vergrößert und die Hämatitleisten sich zunehmend aufgespalten. Die ermittelte chemische Zusammensetzung entspricht gänzlich der der Phasen von Probe Nr. 5, so bestehen die Sauerstoffträger aus reinem Hämatit.

Das Gefüge hat sich nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen bei Probe Nr. 7 (s. Abb. 8-39 7) vollständig verändert und lässt nur bei wenigen Partikeln Rückschlüsse auf die ursprüngliche Kornform zu, so zeigen die Abb. 8-39 7a unter Auflicht und Abb. 8-39 7b im Rückstreuelektronenbild Teile mehrerer Partikel, wobei in der Bildmitte der skelettartige Rest einer Hämatitleiste die Hülle eines weiteren Partikels berührt, der in seinem Inneren weitestgehend hohl ist. Unter Auflicht lassen sich zwei Mineralphasen unterscheiden, elementares Eisen mit hohem Reflexionsvermögen und Wüstit

in dunklem grau. Im Rückstreuelektronenbild sind in der Vergrößerung helle Fe-Krusten auf Wüstit erkennbar. Die EDS-Punktmessungen belegen mit 81,2 und 81,8 Gew.-% Fe in den Messpunkten 1 und 3 Wüstit und in Messpunkt 2 mit 99,8 Gew.-% elementares Eisen, wie auch XRD (s. Tab. 8-12) und die WDS-Elementverteilungskarten (s. Abb. 8-40 7), die eine Unterscheidung zwischen elementarem Eisen und Wüstit zulassen (gemessen mit Spektrometerbelegung 7). Das Vorkommen geringer Mengen Ti, Mn und Cl, insbesondere in Messpunkt Nr. 1, lässt sich nicht interpretieren, wobei auch in den Proben Nr. 1 und 3 Titan bzw. Chlor in kleinen Mengen detektiert werden konnten. Die Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-17) bestätigt Eisen als Hauptphase an der Oberfläche, Wüstit lässt sich darüber hinaus ebenso identifizieren.

Pro- be Nr.	Anz. der Red.-Ox.- Zyklen	Finaler Red.-Ox. Zyklus endet mit	Mess- punkt Nr.	O	Si	Al	Fe	Ti	Mn	Cl	Total (Gew.-%)	Anzahl der Mess. (n)
				(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)		
1	0,0	Oxidation	1	22,5	0,17	–	77,5	–	–	–	100	5
			2	22,3	0,17	–	77,6	–	–	–	100	5
			3	22,3	0,18	–	77,6	–	–	–	100	5
			4	22,7	–	–	77,3	–	–	–	100	2
2	0,5	Reduktion	1	16,8	0,22	0,15	82,8	–	–	–	100	3
			2	16,8	0,24	0,15	82,9	–	–	–	100	2
			3	19,5	0,21	0,20	80,2	–	–	–	100	3
			4	18,5	0,22	0,20	80,9	0,14	–	–	100	4
			5	18,7	0,22	–	81,0	–	–	–	100	5
3	0,5	Reduktion	1	0,42	0,18	–	99,4	–	–	–	100	7
			2	–	0,22	–	99,5	–	–	–	100	3
			3	3,28	0,58	0,20	95,6	–	–	–	100	3
4	0,5	Reduktion	1	0,28	0,26	–	99,3	–	–	–	100	5
			2	1,59	0,18	–	98,5	–	–	–	100	5
			3	4,39	0,21	0,22	94,7	–	–	0,38	100	5
			4	5,20	0,25	–	94,1	–	–	0,25	100	5
5	1,0	Oxidation	1	23,4	0,27	–	76,2	–	–	–	100	5
			2	22,0	0,20	–	77,8	–	–	–	100	5
			3	22,1	0,22	–	77,6	–	–	–	100	5
			4	22,5	0,20	–	77,4	–	–	–	100	3
			5	22,6	0,20	–	77,1	–	–	–	100	4
6	5,0	Oxidation	1	22,0	0,24	–	77,8	–	–	–	100	5
			2	21,7	0,25	–	78,0	–	–	–	100	4
			3	21,8	0,23	–	78,0	–	–	–	100	2
			4	25,5	0,35	0,16	73,9	–	–	–	100	3
			5	22,0	0,26	0,13	77,6	–	–	–	100	3
			6	22,1	0,19	0,11	77,7	–	–	–	100	2
7	14,5	Reduktion	1	16,3	0,20	0,21	81,2	0,61	0,95	0,50	100	4
			2	–	0,21	–	99,8	–	–	–	100	3
			3	16,7	0,58	0,22	81,8	–	0,64	–	100	3

Tab. 8-26 EDS-Punktmessungen der Probe MIOX ME400, Waldenstein (KMI) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen).
Die Sauerstoffgehalte wurden gemessen.



Legende:

1. Zeile: Fe = Magenta, 2. Zeile: Al = Grün, 3. Zeile: Ca = Cyan, 4. Zeile: Si = Gelb, 5. Zeile: Fe Add Ca Add Si Add Al (Probe Nr. 4), Fe Add Si Add Al (Probe Nr. 5), Fe Add Si (Probe Nr. 6), Fe Add Ca Add Si (Probe Nr. 7)

Abb. 8-40	WDS-Elementverteilungskarten mit EMS (15 kV Beschleunigungsspannung, 15 nA Strahlstromstärke, C-Bedampfung) von Dickschliffen der Proben MIOX ME400, Waldenstein (KMI) nach 0,5 (Probe Nr. 4), 1,0 (Probe Nr. 5), 5,0 (Probe Nr. 6) und 14,5 (Probe Nr. 7) Red.-Ox.-Zyklen in der TGA bei 1000-facher Vergrößerung. Die Elementverteilungskarten von Fe, Ca, Si und Al wurden wie folgt mittels Operation „Add“ überlagert: Fe, Ca, Si und Al bei Probe Nr. 4, Fe, Si und Al bei Probe Nr. 5, Fe und Si bei Probe Nr. 6, Fe, Ca und Si bei Probe Nr. 7.
--------------	---

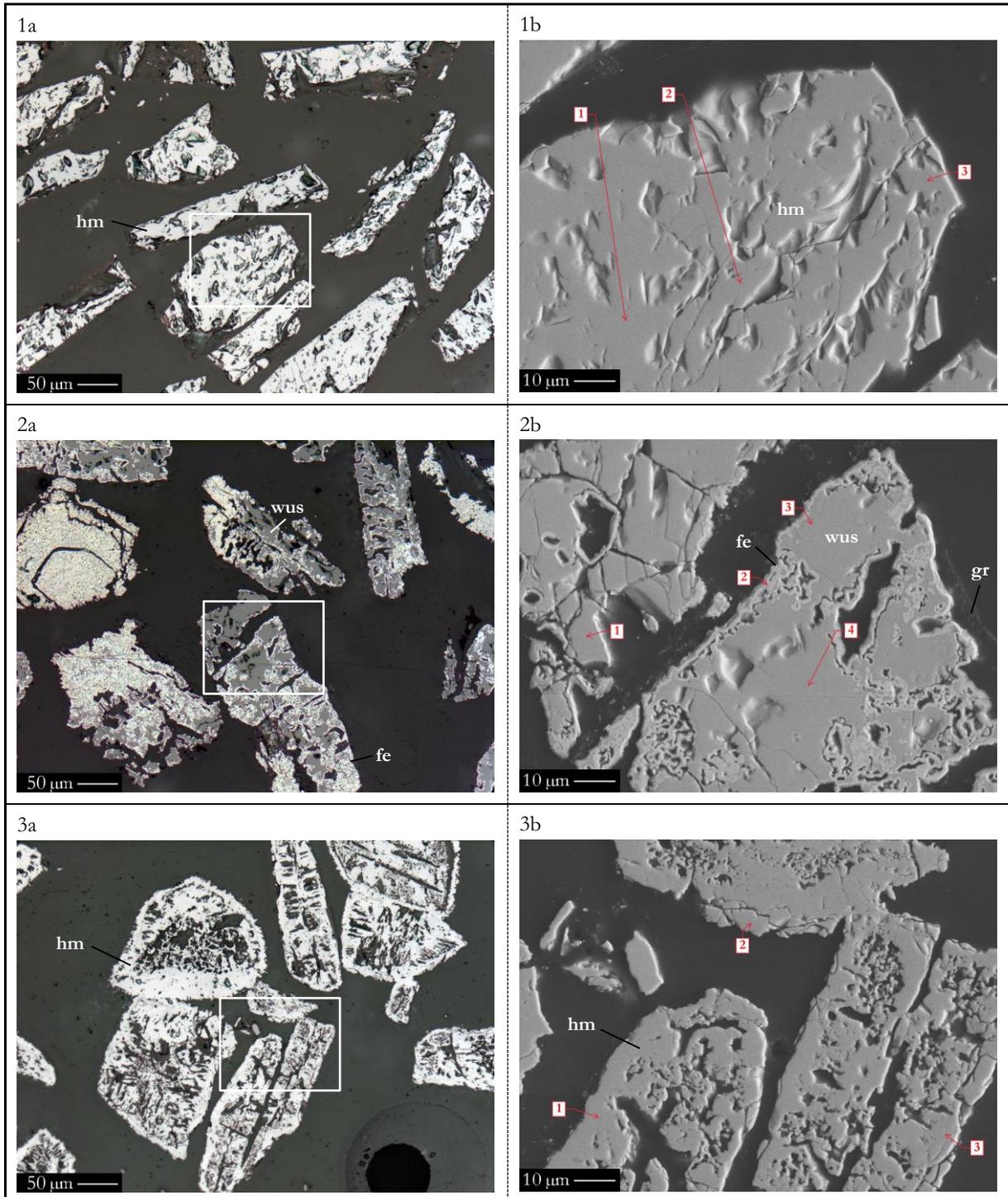
8.3.5.9 Hämatiterz, Norwegen (DH) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Dickschliff

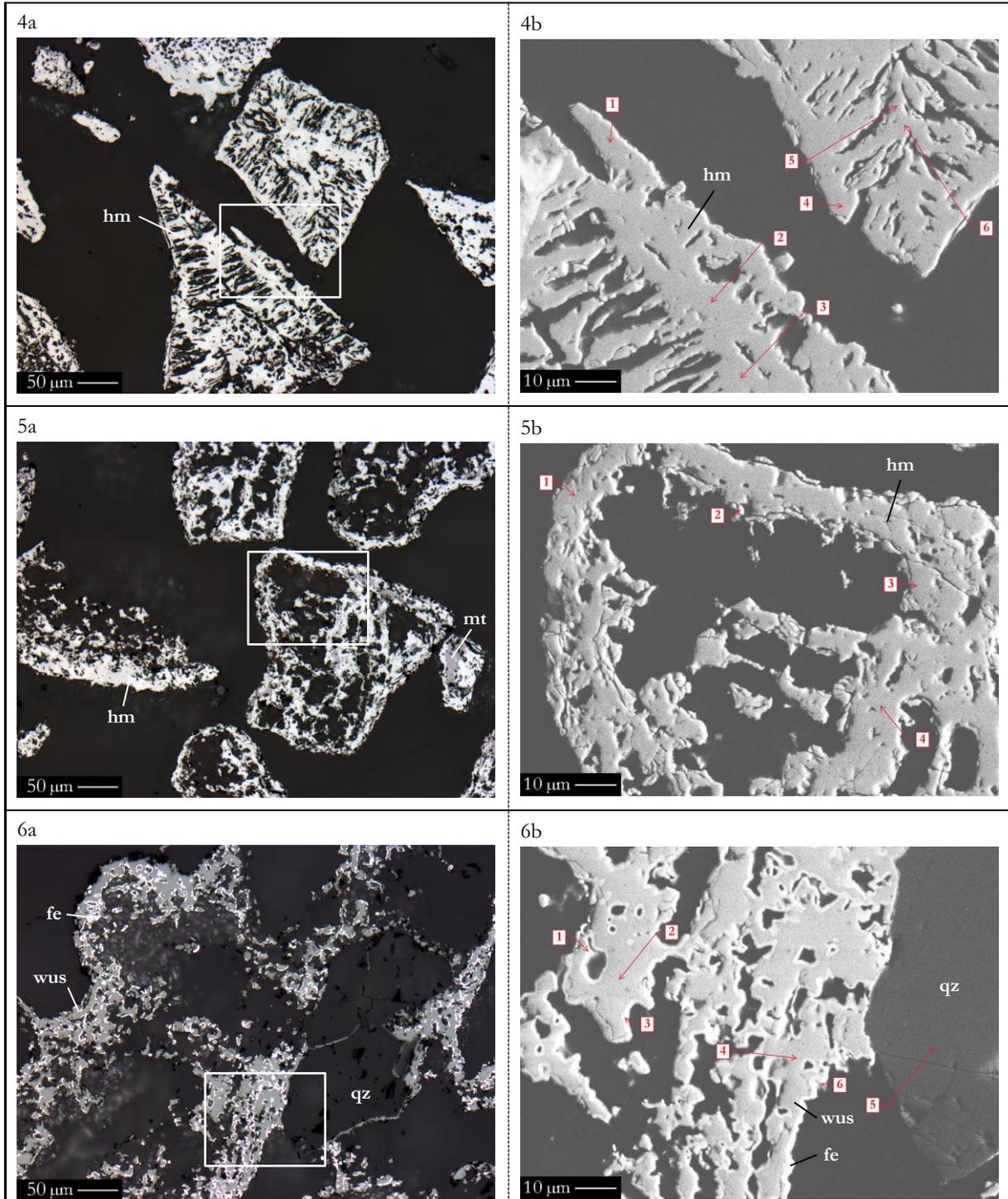
Die in Abb. 8-41 unter Auflicht und im Rückstreuerelektronenbild nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA dargestellten Proben Hämatiterz, Norwegen (DH) zeigen eine große Übereinstimmung mit der Probe Hämatiterz, Baffinland (SGA) bei den beobachteten Kornveränderungen mit zunehmender Anzahl von Red.-Ox.-Zyklen. Nach 0,0 Red.-Ox.-Zyklen hat sich vgl. mit der aufbereiteten Rohprobe (s. Abb. 6-6 5) eine Vielzahl von Poren mit offener und geschlossener Porosität gebildet, die eine Ausdehnung von tlw. mehreren 10er μm aufweisen. Die 3 erfassten EDS-Messpunkte zeigen Fe-Konzentrationen zwischen 78,1 % und 79,0 Gew.-% (s. Tab. 8-27 1 mit gemessenen O_2 -Gehalten) und somit Hämatit, wie XRD (s. Tab. 8-13) und Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-17) bestätigen. Auch unter Auflicht (s. Abb. 8-41 1a) und im Rückstreuerelektronenbild (s. Abb. 8-41 1b) sind keine Phasenunterschiede ersichtlich.

Probe Nr. 2 hingegen zeigt nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen Partikel mit porösem Rand und großen Poren innerhalb der Körner, deren ursprüngliche Kornform weiterhin erkennbar ist. Die Kornränder weisen unter Auflicht (s. Abb. 8-41 2a) ein sehr hohes Reflexionsvermögen auf und auch im Rückstreuerelektronenbild (s. Abb. 8-41 2b) erscheinen diese heller. Diese Ränder bestehen zu 97,1 Gew.-% aus Eisen und zu 0,65 Gew.-% aus Titan (Messpunkt Nr. 2). Die weiteren Bereiche mit den Messpunkten 1, 3 und 4 bestehen aus Wüstit, was Fe-Gehalten zwischen 82,1 und 82,4 Gew.-% belegen. Die WDS-Elementverteilungskarten (s. Abb. 8-42 2) unterstreichen dies grafisch, erlauben darüber hinaus den Nachweis von Quarz (gemessen mit Spektrometerbelegung 3). Die Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-17) gibt mit Graphit als Hauptphase Hinweise auf eine starke C-Abscheidung an der Kornoberfläche. Die grafische Darstellung des EDS-Spektrums zeigt keine erhöhten C-Werte. Cohenit, der mittels der XRD (s. Tab. 8-13) identifiziert wurde, ist in diesen Abbildungen nicht nachweisbar.

Jeweils einen Red.-Ox.-Zyklus in der TGA erfuhren die Proben Nr. 3 und 4. Es fällt unter Auflicht (s. Abb. 8-41 3a und Abb. 8-41 4a) und im Rückstreuerelektronenbild (s. Abb. 8-41 3b und Abb. 8-41 4b) auf, dass sich unterhalb einer Kruste, die offene Porosität zeigt, ein Netzwerk aus Poren vom μm -Bereich bis zu einer maximalen Längserstreckung über ganze Körner hinweg, ausgebildet hat, das sich, wie in Probe Nr. 4, radialstrahlig um den Kern herum gruppiert. Einige Körner sind miteinander verwachsen, die ursprünglichen Kornformen sind noch gut erkennbar. Die Fe-Konzentrationen verweisen bei Probe Nr. 3 mit 77,8, 80,4 und 77,7 Gew.-% (Messpunkte 1, 2 und 3) in den Messpunkten 1 und 3 auf Hämatit, in Messpunkt 2 auf Magnetit. Bei Probe Nr. 4 liegen alle 6 Messpunkte mit Fe-Gehalten zwischen 77,0 und 77,7 Gew.-% im Bereich von Hämatit. Die

Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-17) bestätigt Hämatit als Hauptphase, die XRD (s. Tab. 8-13) belegt hohe Hämatitgehalte, Magnetit scheint hingegen in nur sehr geringer Konzentration in der Probe Nr. 3 vorzukommen und unter der Nachweisgrenze der XRD zu liegen. Die WDS-Elementverteilungskarten (gemessen mit Spektrometerbelegung 3) von Probe Nr. 4 (s. Abb. 8-42 4) zeigen keinerlei Schwankungen der Fe-Konzentration, was die vermutete Monokristallinität bestätigt.





Legende:

coh = Cohenit, fe = Fe, gr = Graphit, hm = Hämatit, mt = Magnetit, wus = Wüstit

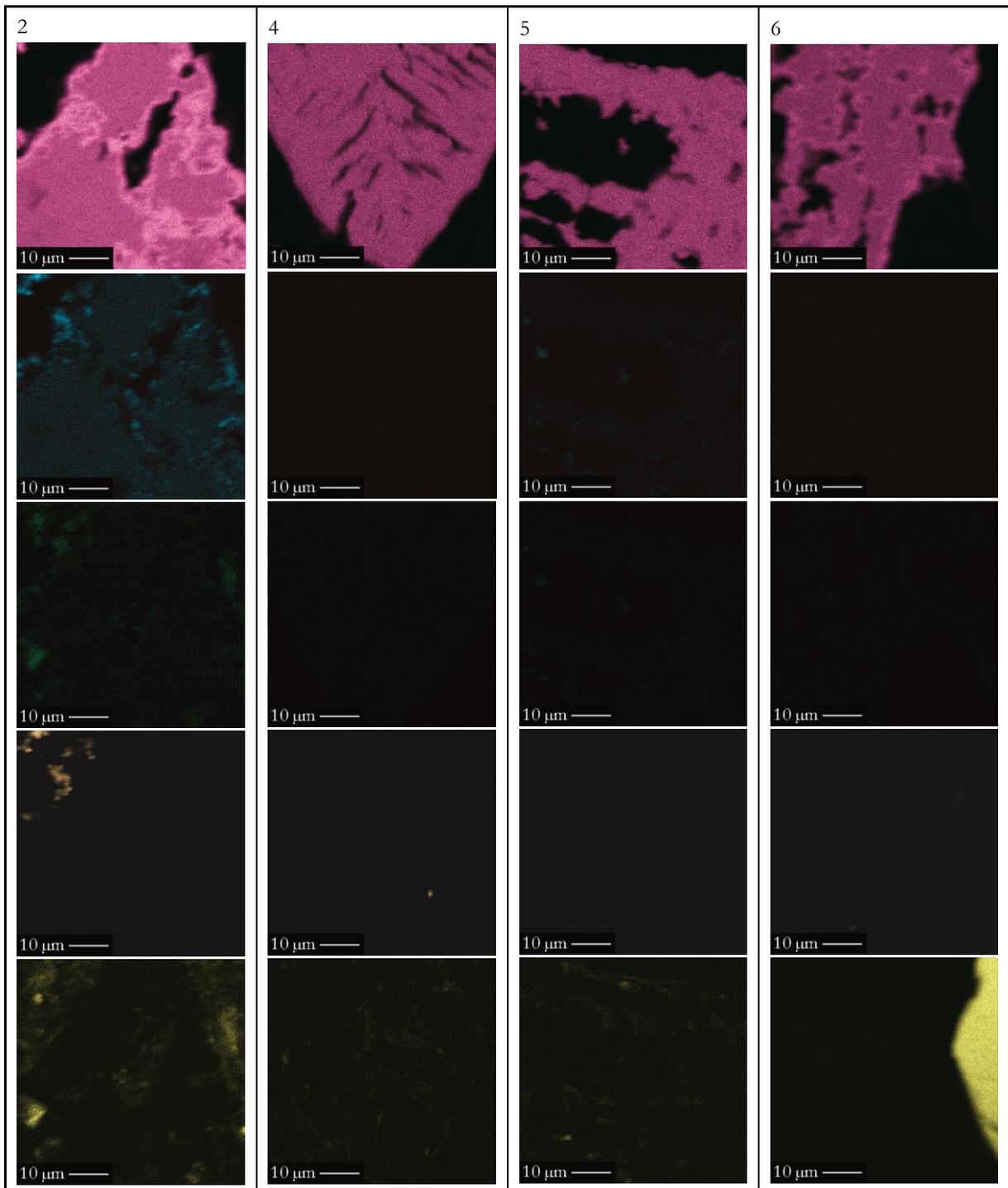
Abb. 8-41 Die Abbildungen zeigen jeweils Objekte in Dickschliffen der Proben Hämatiterz, Norwegen (DH) nach 0,0 (Probe Nr. 1), 0,5 (Probe Nr. 2), 1,0 (Probe Nr. 3 und 4), 5,0 (Probe Nr. 5) und 14,5 (Probe Nr. 6) Red.-Ox.-Zyklen in der TGA a unter dem Auflichtmikroskop mit einfach polarisiertem Licht, b Rückstreuelektronenbilder mit REM bei 1000-facher Vergrößerung (20 kV Beschleunigungsspannung, C-Bedampfung) und mit in roter Farbe markierten EDS-Messpunkten. Die weißen Konturrahmen in den Abbildungen a begrenzen die vergrößerten Bildausschnitte in b.

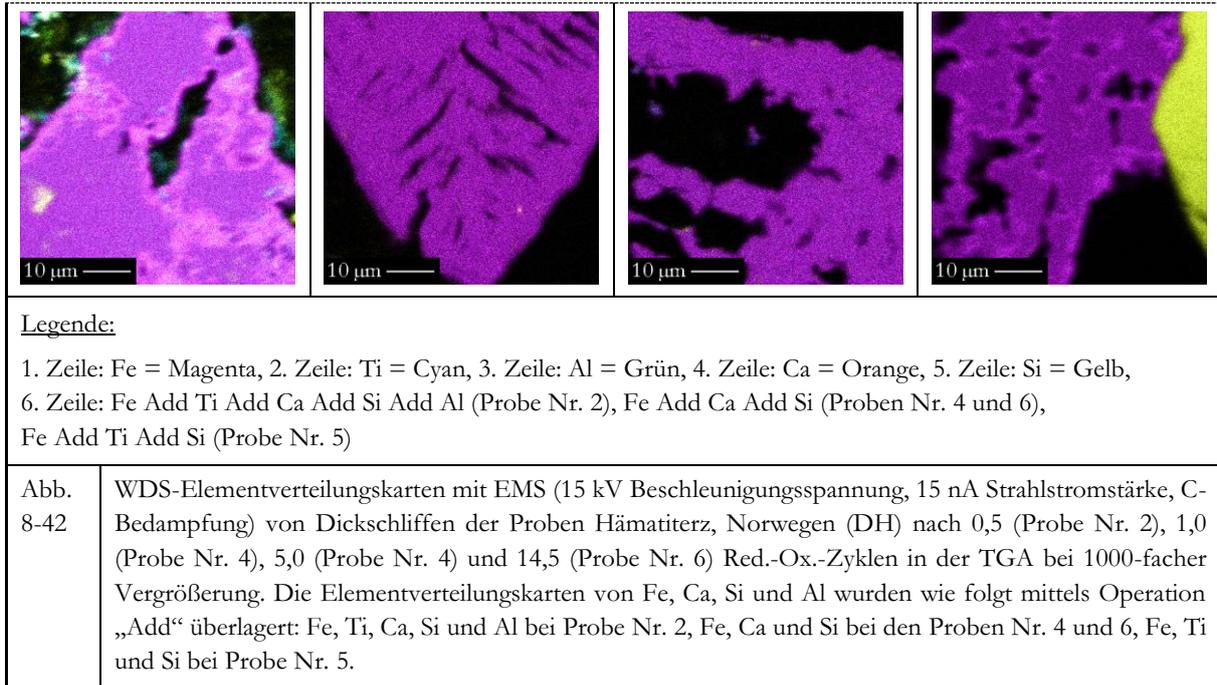
Abb. 8-41 5 zeigt eine Probe nach 5,0 Red.-Ox.-Zyklen, deren Ursprungskornform weitestgehend verschwunden ist, mit weiter vergrößerten Hohlräumen im Korninneren, wohingegen die kleineren Poren deutlich abgenommen haben. Die Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-17) zeigt an den Kornoberflächen als Hauptphase Hämatit, Magnetit ist nachweisbar. Die XRD (s. Tab. 8-13) ergibt einen Hämatitgehalt von 92,0 Gew.-% und die WDS-Elementverteilungskarten (s. Abb. 8-42 5) eine homogene Fe-Verteilung (gemessen mit Spektrometerbelegung 3). Die EDS-Punktmessungen indes zeigen in den Messpunkten 1 und 2 Hämatit mit einem in Messpunkt 2 relativ hohen Ti-Gehalt (1,16 Gew.-%). In den Messpunkten Nr. 3 und 4 kann Magnetit identifiziert werden. Wenn gleich der Unterschied nicht im Rückstreuelektronenbild (s. Abb. 8-41 5b) erkennbar ist, so doch unter Auflicht (s. Abb. 8-41 5a), hier erscheint Magnetit etwas dunkler als Hämatit.

Pro- be Nr.	Anz. der Red.-Ox.- Zyklen	Finaler Red.-Ox. Zyklus endet mit	Mess- punkt Nr.	O (Gew.-%)	Si (Gew.-%)	Al (Gew.-%)	Fe (Gew.-%)	Ti (Gew.-%)	Total (Gew.-%)	Anzahl der Mess. (n)
1	0,0	Oxidation	1	21,4	0,23	0,23	78,1	–	100	6
			2	21,3	0,15	0,24	78,1	–	100	5
			3	20,6	0,17	0,13	79,0	–	100	7
2	0,5	Reduktion	1	16,6	0,18	0,15	82,1	0,83	100	5
			2	1,78	0,16	0,14	97,1	0,65	100	5
			3	16,4	0,15	0,20	82,4	0,75	100	5
			4	16,5	0,17	0,17	82,3	0,76	100	5
3	1,0	Oxidation	1	21,7	0,19	0,20	77,8	–	100	5
			2	19,3	0,13	–	80,4	–	100	5
			3	21,9	0,15	0,12	77,7	–	100	6
4	1,0	Oxidation	1	22,6	0,32	0,16	77,0	–	100	5
			2	22,2	0,18	0,19	77,5	–	100	3
			3	22,1	0,21	0,13	77,7	–	100	3
			4	21,9	0,20	0,21	77,7	–	100	3
			5	22,2	0,19	0,23	77,4	–	100	3
			6	22,1	0,22	0,21	77,5	–	100	3
5	5,0	Oxidation	1	21,0	0,29	0,18	78,3	0,27	100	5
			2	22,6	0,33	0,39	75,4	1,16	100	5
			3	20,1	0,18	0,23	79,2	0,42	100	5
			4	19,8	0,23	0,33	79,5	0,19	100	9
6	14,5	Reduktion	1	1,97	0,40	–	97,6	–	100	5
			2	16,6	0,20	0,18	83,0	–	100	6
			3	1,89	0,25	–	97,8	–	100	3
			4	16,8	0,21	0,15	82,8	–	100	3
			5	47,3	51,9	–	0,83	–	100	3
			6	3,73	0,24	–	95,9	–	100	3
Tab. 8-27	EDS-Punktmessungen der Probe Hämatiterz, Norwegen (DH) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen). Die Sauerstoffgehalte wurden gemessen.									

Nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen sind die Hohlräume in den Partikeln so groß, dass diese weitestgehend nur noch aus Hülle mit einer Stützstruktur im Innenvolumen bestehen. Abb. 8-41 6a zeigt den

Randbereich eines solchen Partikels mit der genannten Stützstruktur im linken Bildteil. Im rechten Bildteil befindet sich ein Quarzkorn (Messpunkt 5). Sämtliche Partikel und Poren haben auch hier, analog Abb. 8-33 6 im rechten Bildteil, eine helle Schicht, die sie umgibt. Diese ist mit Fe-Gehalten zwischen 95,9 und 97,8 Gew.-% (Messpunkte 1, 3 und 6) als elementares Eisen bestimmbar, was die WDS-Elementverteilungskarten (s. Abb. 8-42 6) belegen (gemessen mit Spektrometerbelegung 3). Auch liefert die grafische Darstellung der EDS-Spektren keine Hinweise auf einen erhöhten C-Gehalt. In den Messpunkten 2 und 4 kann Wüstit festgestellt werden.



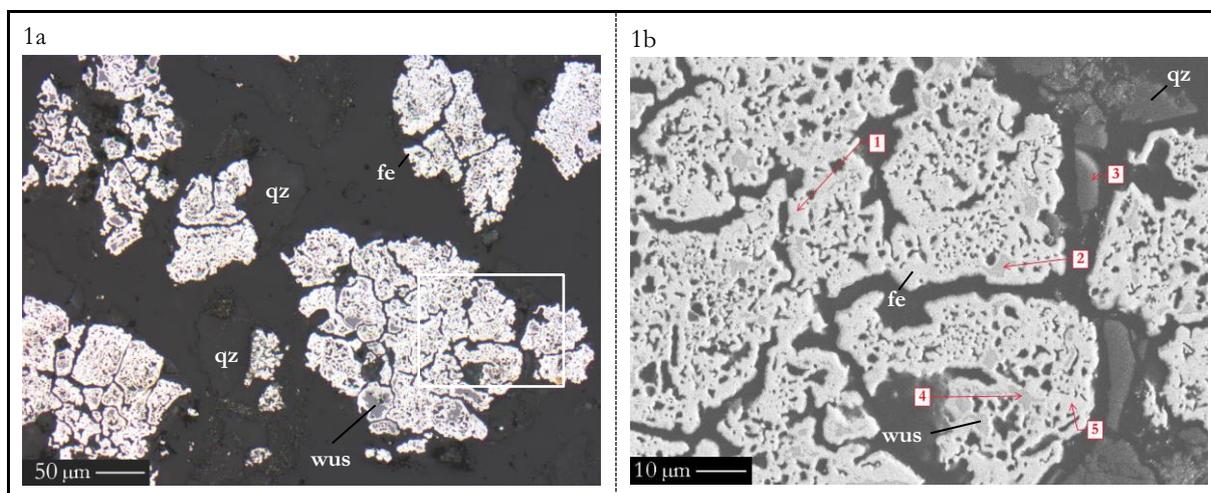


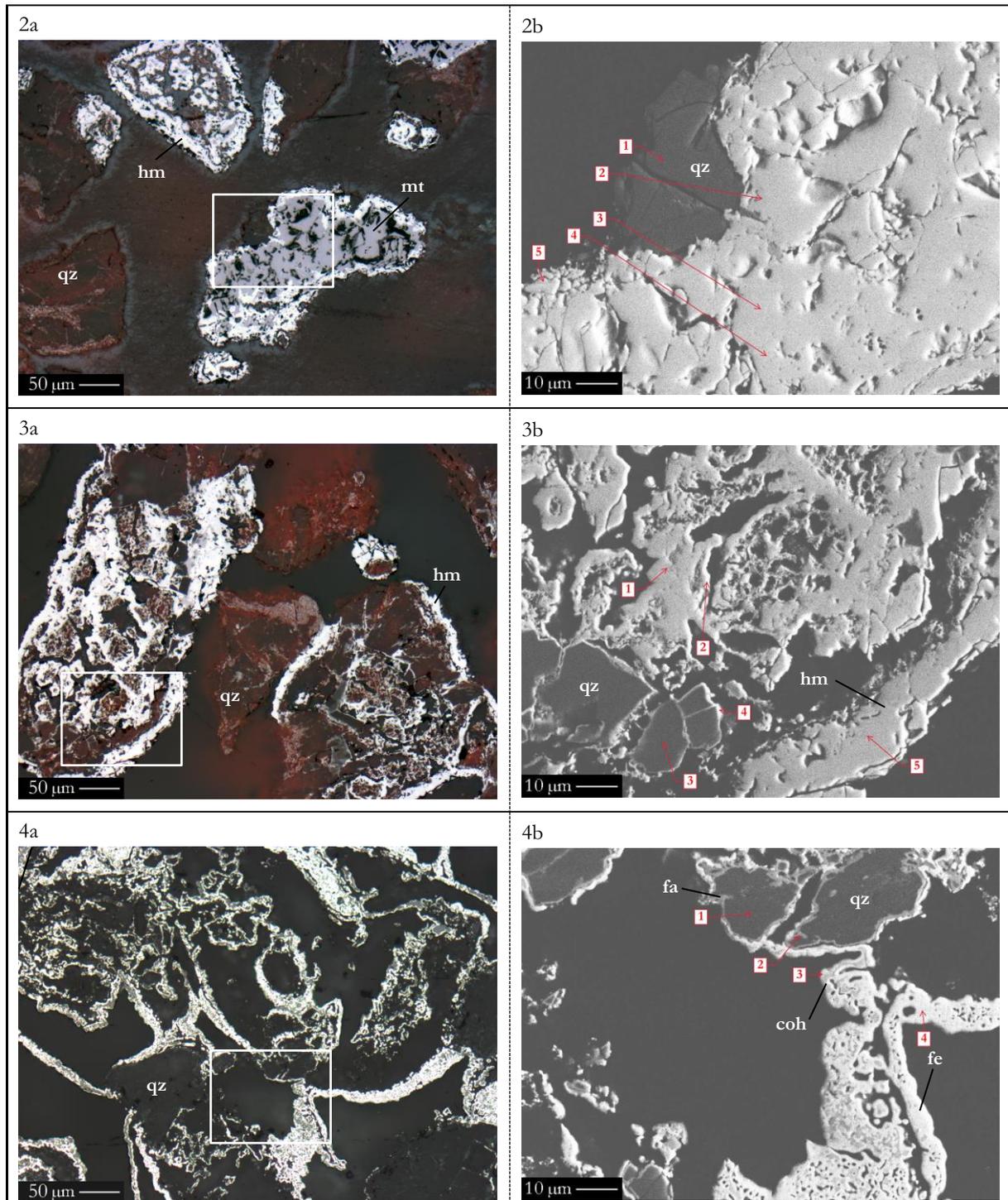
8.3.5.10 Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Dickschliff

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen unter Auflicht (s. Abb. 8-43 1a) und die Rückstreuerelektronenbilder (s. Abb. 8-43 1b) der Probe Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA) nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen mit einer Reduktionszeit von 40 Minuten zeigen starke Veränderungen des Gefüges ggü. der aufbereiteten Rohprobe (s. Abb. 6-7 1). So sind wenige μm große Poren im Korninneren und die Ausbildung von größeren Hohlräumen erkennbar, die eine hohe offene Porosität erzeugen und bis in den Kern der jeweiligen Körner vordringen können. Die ursprünglichen Kornformen sind erhalten geblieben, Körner sind nicht miteinander verwachsen. Tab. 0-21 mit gemessenen O_2 -Gehalten liefert für sowohl unter Auflicht als auch im Elementkontrast hell erscheinende Bereiche (Messpunkte Nr. 1 und 5) Fe-Gehalte von 96,7 und 97,0 Gew.-% mittels EDS. Die Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-17) bestätigt an der Kornoberfläche Eisen als Hauptphase. Die grafische Darstellung der EDS-Spektren zeigt in den beiden Messpunkten einen etwas erhöhten C-Gehalt, was mglw. auch auf Cohenit hindeuten könnte. Diese Bereiche umschließen wiederum etwas dunklere Bereiche aus Wüstit mit Fe-Gehalten zwischen 81,6 und 80,9 Gew.-% und Mg-Gehalten zwischen 1,11 und 1,57 Gew.-% (Messpunkte Nr. 2 und 4). In Messpunkt Nr. 3 befindet sich Quarz als die dominierende Mineralphase in dieser Probe, welche sich zwischen den Eisenoxid-Körnern befindet, die mit diesem verwachsen sind. Die WDS-Elementverteilungskarten (s. Abb. 8-44 1), gemessen mit Spektrometerbelegung 3, machen diesen Quarzgehalt und die Orte hoher Fe-Konzentrationen sichtbar.

Probe Nr. 2 zeigt nach einem Red.-Ox.-Zyklus ein anderes Bild (s. Abb. 8-43 2). In diesem Material, mit relativ geringem Porenraum, können Fe-Gehalte zwischen 77,5 und 79,1 Gew.-% (Messpunkte Nr. 5, 3, 2 und 4) ermittelt werden (s. Tab. 0-21). Die Partikel zeigen unter Auflicht (s. Abb. 8-43 2a) am Kornrand hellen Hämatit, im Kornzentrum tlw. auch dunkleren Magnetit, wobei der Hämatitgehalt insgesamt deutlich überwiegt, wie die Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-17) mit der Identifikation von Hämatit als Hauptphase an der Oberfläche zeigt. Quarz ist weiterhin mit den Partikeln verwachsen (Messpunkt Nr. 1), was auch die WDS-Elementverteilungskarten (s. Abb. 8-44 2) belegen (gemessen mit Spektrometerbelegung 3). Die unterschiedlichen Fe-Konzentrationen sind hiermit hingegen nicht erkennbar.

Abb. 8-43 3a unter Auflicht und Abb. 8-43 3b im Rückstreuelektronenbild zeigen nach 5,0 Red.-Ox-Zyklen eine Hüllenbildung, wie sie aus der zuvor betrachteten Probe von Hämatiterz, Norwegen (DH) (s. Abb. 8-41 5) bereits bekannt ist. Die EDS-Punktmessungen liefern vom Kern in Richtung Rand in den Messpunkten 1, 2 und 5 Fe-Gehalte von 75,1, 74,1 und 77,2 Gew.-% und abnehmende Mg-Gehalte von 1,64, 0,99 und 0,22 Gew.-%, was auf Hämatit verweist und durch die Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-17) verifiziert wird. In Messpunkt Nr. 3 ist Quarz nachweisbar. Im Messpunkt Nr. 4, der zwischen den Mineralphasen Quarz und Hämatit verortet ist, ergibt die EDS-Messung einen Fe-Gehalt von 48,4 Gew.-%, einen Si-Gehalt von 21,0 Gew.-% und einen O₂-Gehalt von 30,0 Gew.-% bei gemessenen O₂-Gehalten. Bei softwareseitig errechneten O₂-Gehalten liegen die Fe-Gehalte bei 42,3 Gew.-%, die Si-Gehalte bei 18,1 Gew.-% und die O₂-Gehalte bei 39,1 Gew.-%. Auch bei den WDS-Elementverteilungskarten (s. Abb. 8-44 3) ist eine Überlagerung von Eisen und Silicium erkennbar (gemessen mit Spektrometerbelegung 4). Dies deutet auf das Mineral Fayalit (Fe₂SiO₄) aus der Olivin-Gruppe hin. Im Röntgenpulverdiffraktogramm (s. Tab. 8-14) ist dieses hingegen nicht nachweisbar.





Legende:

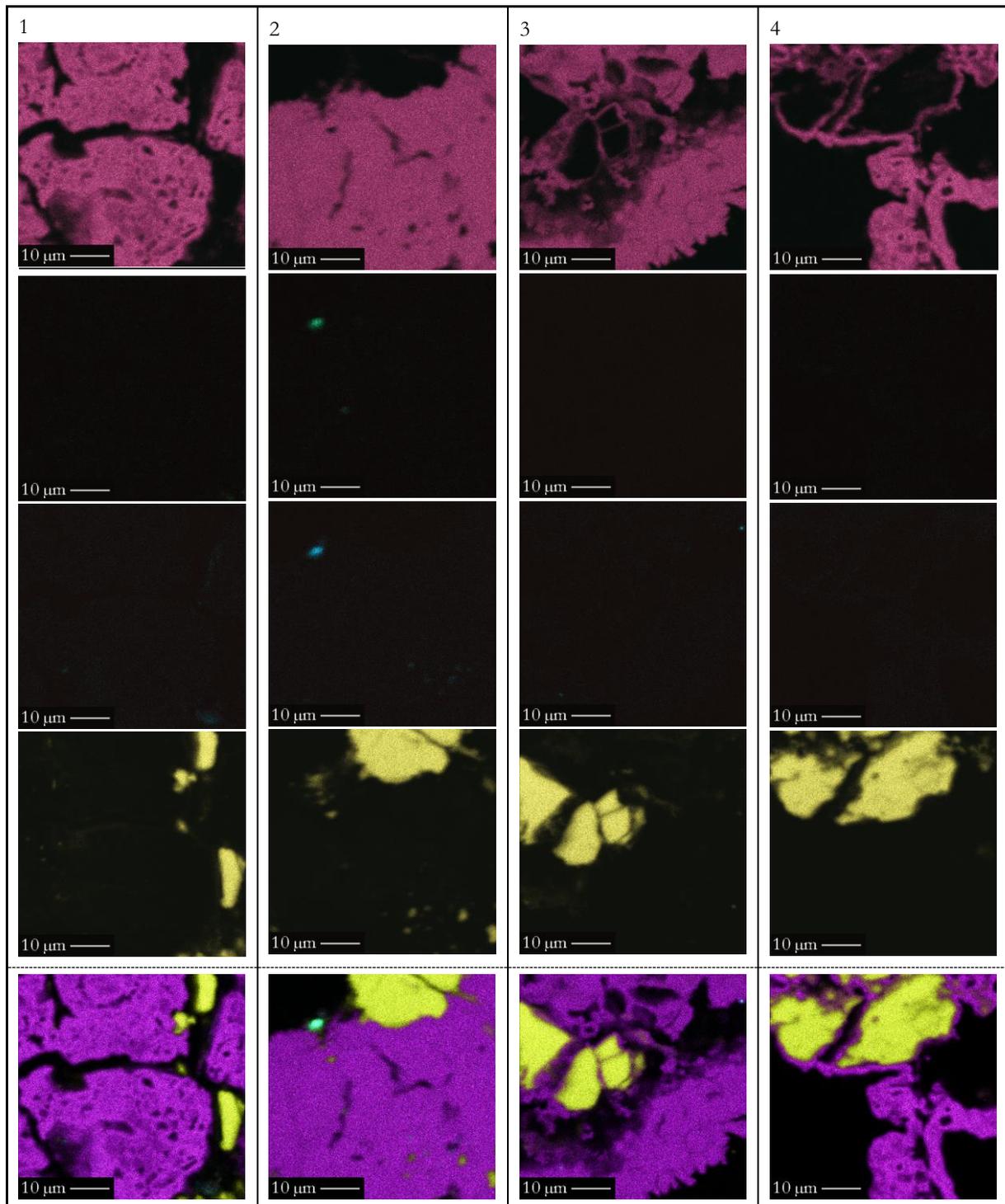
coh = Cohenit, fa = Fayalit, fe = Fe, hm = Hämatit, mt = Magnetit, qz = Quarz, wus = Wüstit

Abb. 8-43 Die Abbildungen zeigen jeweils Objekte in Dickschliffen der Proben Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA) nach 0,5 (Probe Nr. 1), 1,0 (Probe Nr. 2), 5,0 (Probe Nr. 3) und 14,5 (Probe Nr. 4) Red.-Ox.-Zyklen in der TGA a unter dem Auflichtmikroskop mit einfach polarisiertem Licht, b Rückstreuerelektronenbilder mit REM bei 1000-facher Vergrößerung (20 kV Beschleunigungsspannung, C-Bedampfung) und mit in roter Farbe markierten EDS-Messpunkten. Die weißen Konturrahmen in den Abbildungen a begrenzen die vergrößerten Bildausschnitte in b.

Pro- be Nr.	Anz. der Red.-Ox.- Zyklen	Finaler Red.-Ox. Zyklus endet mit	Mess- punkt Nr.	O	Si	Al	Fe	Mg	Total (Gew.-%)	Anzahl der Mess. (n)
				(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)		
1	0,5	Reduktion	1	2,10	0,56	–	96,7	0,40	100	5
			2	16,3	0,72	–	81,6	1,11	100	5
			3	45,0	53,1	–	1,53	–	100	2
			4	16,6	0,58	0,20	80,9	1,57	100	5
			5	2,19	0,52	–	97,0	–	100	5
2	1,0	Oxidation	1	47,2	52,0	–	0,85	–	100	3
			2	20,3	0,94	–	78,3	0,40	100	5
			3	20,3	1,24	–	78,2	0,23	100	3
			4	20,0	0,51	0,28	79,1	0,24	100	5
			5	22,2	0,30	–	77,5	–	100	5
3	5,0	Oxidation	1	23,0	1,64	–	75,1	0,21	100	3
			2	24,0	0,99	–	74,7	0,16	100	4
			3	48,2	50,7	–	1,14	–	100	3
			4	30,0	21,0	0,24	48,4	0,26	100	3
			5	22,6	0,22	–	77,2	–	100	3
4	14,5	Reduktion	1	44,5	50,3	0,12	3,97	1,22	100	2
			2	23,2	15,1	–	59,7	1,85	100	3
			3	11,2	0,23	0,13	87,8	0,49	100	3
			4	–	0,18	–	99,8	–	100	2

Tab. 8-28 EDS-Punktmessungen der Probe Bänderisenerz, Bogalatladi (RSA) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen).
Die Sauerstoffgehalte wurden gemessen.

Nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen haben sich Hüllen mit großen Hohlräumen, die Ausdehnungen von mehreren 100 µm zeigen, teilweise um Quarzkörner (Messpunkt Nr. 1) herum, gebildet, die sich in einigen Fällen zu großen Aggregaten verbunden haben. Der Hüllenaufbau entspricht optisch den in Abb. 8-43 1 gezeigten porösen Bereichen. Unter Auflicht (s. Abb. 8-43 4a) und im Rückstreu-elektronenbild (s. Abb. 8-43 4b) zeigen die hellen Bereiche Fe-Gehalte von 99,8 Gew.-% (s. Tab. 0-21) und damit elementares Eisen, wie im Messpunkt Nr. 4. Dunklere Bereiche von 87,8 Gew.-% im Messpunkt 3 werden nach grafischer Darstellung der EDS-Spektren von hohen C-Gehalten begleitet, was zu der Lösung führt, dass es sich bei der betreffenden Mineralphase um Cohenit handelt. Die feinen Säume, welche die Quarzkörner analog der zuvor besprochenen Probe Nr. 3 umgeben, zeigen Fe-Gehalte von 59,7 Gew.-%, einen Si-Gehalt von 15,1 Gew.-% und einen O₂-Gehalt von 23,2 Gew.-% bei gemessenen O₂-Gehalten (Messpunkt 2). Bei softwareseitig errechneten O₂-Gehalten liegen die Fe-Gehalte bei 49,7 Gew.-%, die Si-Gehalte bei 12,3 Gew.-% und die O₂-Gehalte bei 36,4 Gew.-%. Diese Zusammensetzung führt zu einem weiteren Mineral der Olivengruppe, dem Laihunit (Fe²⁺Fe₂³⁺(SiO₄)₂), einem „oxidierten Fayalit“. Fayalit konnte indes mit 9 Gew.-% im Röntgenpulverdiffraktogramm (s. Tab. 8-14) neben Eisen, Wüstit und Cohenit nachgewiesen werden. Der Quarzgehalt konnte bei Probe Nr. 4 nicht korrigiert werden.



Legende:

1. Zeile: Fe = Magenta, 2. Zeile: Al = Grün, 3. Zeile: Ca = Cyan, 4. Zeile: Si = Gelb,

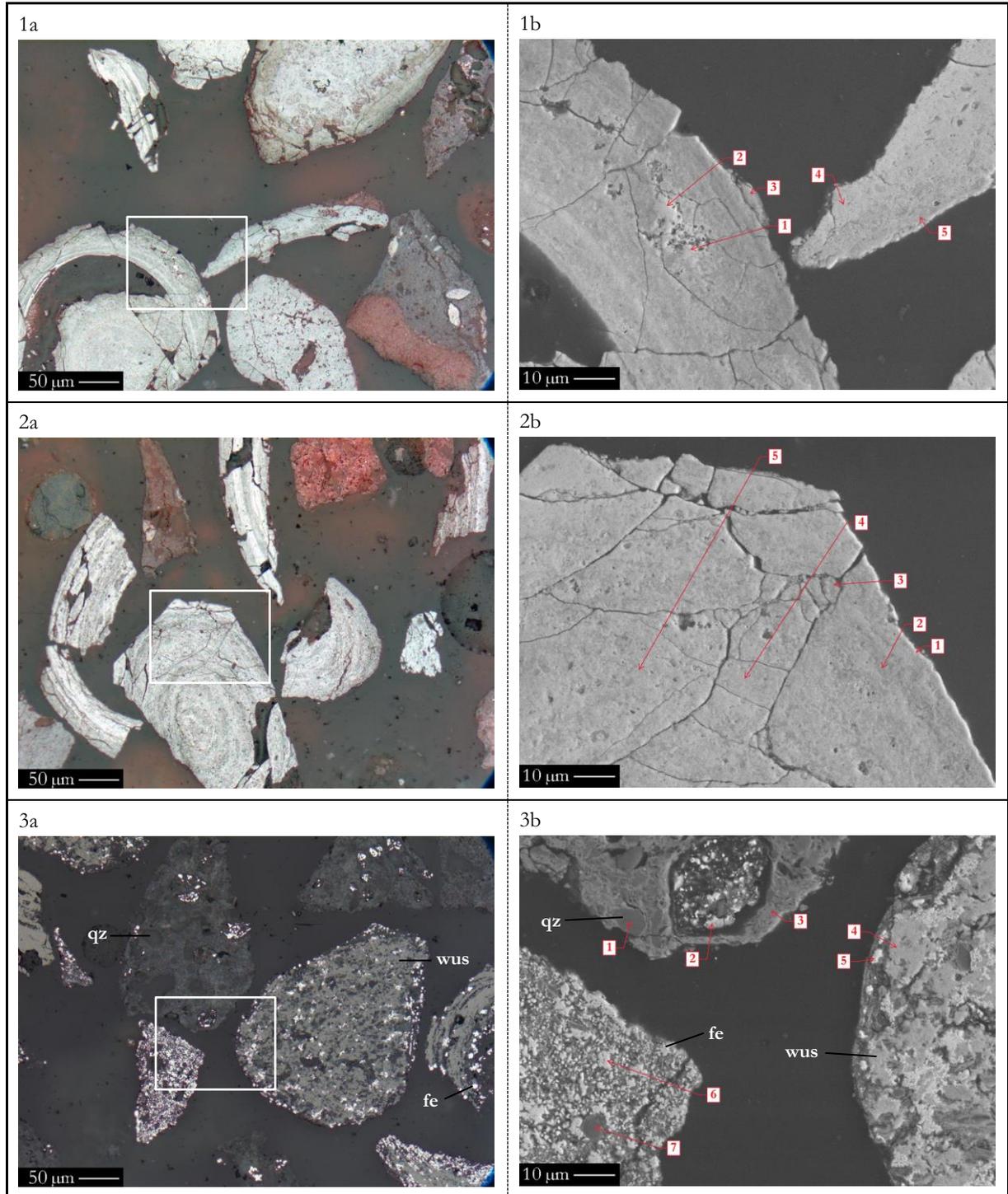
5. Zeile: Fe Add Si (Probe Nr. 1), Fe Add Ca Add Si Add Al (Probe Nr. 2), Fe Add Si (Proben Nr. 3 und 4)

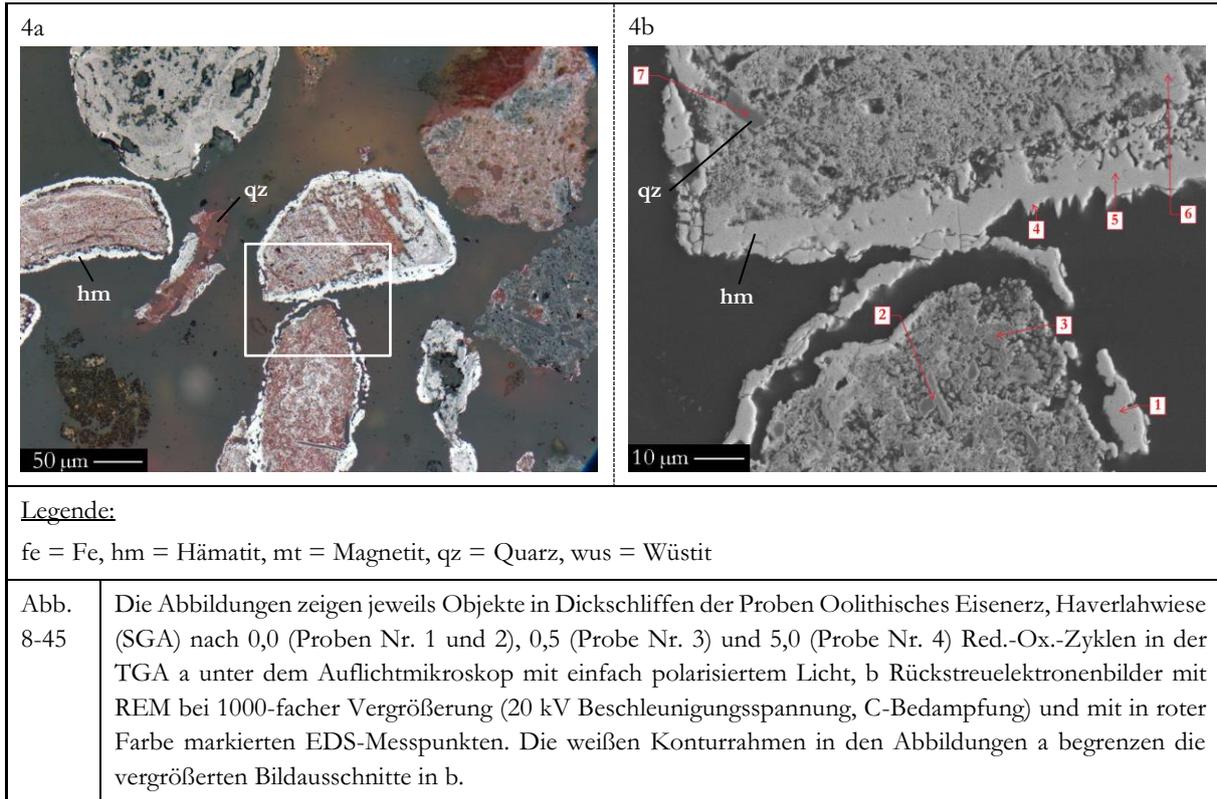
Abb. 8-44 WDS-Elementverteilungskarten mit EMS (15 kV Beschleunigungsspannung, 15 nA Strahlstromstärke, C-Bedampfung) von Dickschliffen der Proben Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA) nach 0,5 (Probe Nr. 1), 1,0 (Probe Nr. 2), 5,0 (Probe Nr. 3) und 14,5 (Probe Nr. 4) Red.-Ox.-Zyklen in der TGA bei 1000-facher Vergrößerung. Die Elementverteilungskarten von Fe, Ca, Si und Al wurden wie folgt mittels Operation „Add“ überlagert: Fe und Si bei Probe Nr. 1, Fe, Ca, Si und Al bei Probe Nr. 2, Fe und Si bei Probe Nr. 3 und 4.

Die Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-17) ergab Magnetit als Hauptphase an der Kornoberfläche, was mit den obigen Messergebnissen nicht in Einklang zu bringen ist, da Oxide nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen an der Kornoberfläche nicht erwartet werden. Auch die WDS-Elementverteilungskarten (s. Abb. 8-44 4) zeigen an der Kornoberfläche sehr hohe Fe-Gehalte, die für elementares Eisen sprechen (gemessen mit Spektrometerbelegung 3).

8.3.5.11 Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA) nach 0,0, 0,5, und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Dickschliff

Sowohl die Aufnahmen unter Auflicht (s. Abb. 8-45 1a und Abb. 8-45 2a) als auch die Rückstreuungselektronenbilder (s. Abb. 8-45 1b und Abb. 8-45 2b) der Proben Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA) zeigen nach 0,0 Red.-Ox.-Zyklen (Proben Nr. 1 und 2) mit Ausnahme einiger langer Risse keine erkennbaren Veränderungen des Gefüges ggü. der aufbereiteten Rohprobe (s. Abb. 6-7 2), so ist der für Ooide typische Lagenbau weiterhin erkennbar. Die Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-17) zeigt Hämatit als Hauptphase an der Kornoberfläche, bei Probe Nr. 1 ist zudem Quarz nachweisbar, bei Probe Nr. 2 mglw. Magnetit. Die XRD (s. Tab. 8-15) hatte für die Proben Nr. 1 und 2 als Hauptphase Hämatit ergeben zudem Quarz. Die EDS-Punktmessungen liefern Mischanalysen, so können an den Messpunkten Fe in Konzentrationen zwischen 67,7 und 71,1 Gew.-%, Si zwischen 2,04 und 2,84 Gew.-%, Al zwischen 1,86 und 4,56 Gew.-%, Ca zwischen 0,28 und 0,36 Gew.-%, K zwischen 0,11 und 0,30 Gew.-%, Mg zwischen 0,53 und 0,79 Gew.-%, Ti zwischen 0,12 und 0,58 Gew.-%, P zwischen 0,41 und 0,63 Gew.-% und Cl zwischen 0,13 bis 0,24 Gew.-% (s. Tab. 8-29 mit gemessenen O₂-Werten) ermittelt werden. Ggü. der aufbereiteten Rohprobe (s. Tab. 6-14), die mit Ausnahme von Chlor alle hier gemessenen chemischen Elemente aufwies, sind hingegen Differenzen bei den Fe-Konzentrationen feststellbar, die mit Werten zwischen 61,2 und 65,4 Gew.-% signifikant niedriger lagen. Dies deutet auf eine Umwandlung von Goethit und Siderit zu Hämatit hin, was auch die damit verbundene Reduktion des O₂-Gehalts erklärt, der nun zwischen 21,9 und 24,2 Gew.-% liegt und nicht mehr zwischen 27,1 und 29,2 Gew.-% wie in der aufbereiteten Rohprobe. Demnach liegt fein verteilter Hämatit inmitten von Quarz und den Umwandlungsprodukten von Calcit und Chlorit vor.





In Probe Nr. 3 nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen lässt sich das ursprüngliche Gefüge der Ooide zwar noch von den Umrissen her erkennen (s. Abb. 8-45 3), nicht aber von ihrem Aufbau, so haben sich Bereiche mit Fe-Konzentrationen von bis zu 92,2 Gew.-% (Messpunkt Nr. 6) innerhalb der Partikel ausgebildet (s. Tab. 8-29 mit gemessenen O₂-Werten), bei denen von Eisen ausgegangen werden muss, das Quarz und Calciumoxid umschließt, weshalb auch hier Mischanalysen vorliegen. Dies trifft analog auf die Messpunkte 2 und 5 zu, an denen der Fe-Gehalt mit 87,7 bzw. 82,2 Gew.-% niedriger ausfällt, der Gehalt anderer Elemente wie Si, Al und Mg, hingegen höher. Die grafische Darstellung der EDS-Spektren zeigt bei Messpunkt Nr. 2 erhöhte C-Gehalte, was den mittels der XRD (s. Tab. 8-15) gemessenen relativ geringen Calcitgehalt erklären könnte. Wüstit liegt am Messpunkt 4 vor, der signifikante Gehalte an Silicium und Aluminium zeigt. Verglichen mit den zuvor genannten Messpunkten ist der O₂-Gehalt mit 18,3 Gew.-% tlw. um ein Vielfaches höher. Quarz liegt im Messpunkt 7 vor. Im Messpunkt Nr. 3 liegt wieder eine Mischanalyse vor, das als Hauptphase aus einem Calciumphosphat besteht, bei dem es sich rechnerisch um Tricalciumphosphat (Ca₃(PO₄)₂) handeln könnte und weiteren Mineralphasen, wie Quarz und n. n. s. Eisenoxid, mglw. Wüstit. Der mittels Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-17) ermittelte Magnetit findet sich in dieser Analyse nicht wieder und scheint somit nur lokal aufgetreten zu sein. Auch die XRD bestätigt Magnetit nicht.

Pro- be Nr.	Anz. der Red.-Ox.- Zyklen	Finaler Red.-Ox.- Zyklus endet mit	Mess- punkt Nr.	Elemente													Anzahl der Mess. (n)	
				O (Gew.-%)	Si (Gew.-%)	Al (Gew.-%)	Fe (Gew.-%)	Ca (Gew.-%)	Na (Gew.-%)	K (Gew.-%)	Mg (Gew.-%)	Ti (Gew.-%)	P (Gew.-%)	Mn (Gew.-%)	Cl (Gew.-%)	Total (Gew.-%)	Mess.	
1	0,0	Oxidation	1	22,7	2,15	1,97	71,1	0,32	–	0,11	0,73	0,27	0,63	–	–	100	4	
			2	23,2	2,26	1,86	70,7	0,31	–	–	0,74	0,22	0,58	–	–	100	4	
			3	23,3	2,80	3,48	68,0	0,35	–	0,12	0,63	0,58	0,50	–	0,24	100	4	
			4	23,1	2,84	4,56	67,7	0,29	–	0,13	0,72	0,12	0,46	–	0,16	100	5	
			5	22,9	2,82	4,52	68,0	0,30	–	0,20	0,65	0,12	0,41	–	0,19	100	6	
2	0,0	Oxidation	1	24,2	2,27	3,39	68,3	0,34	–	0,22	0,68	–	0,45	–	0,13	100	5	
			2	22,6	2,89	3,74	68,8	0,35	–	0,29	0,79	–	0,43	–	0,19	100	5	
			3	21,9	2,42	3,34	70,7	0,29	–	0,30	0,53	–	0,41	–	0,14	100	5	
			4	23,0	2,04	3,35	69,6	0,36	–	0,22	0,79	–	0,50	–	–	100	5	
			5	23,6	2,50	3,38	68,8	0,28	–	0,25	0,71	–	0,45	–	–	100	5	
3	0,5	Reduktion	1	46,5	52,3	0,36	0,95	–	–	–	–	–	–	–	–	100	3	
			2	3,93	2,01	0,91	87,7	1,30	0,47	0,63	2,65	–	–	–	0,42	100	5	
			3	34,2	5,82	3,84	12,3	29,2	0,36	0,22	0,67	–	11,8	–	0,18	100	5	
			4	18,3	2,84	3,49	73,6	0,46	–	–	0,67	0,22	0,42	–	–	100	3	
			5	9,03	2,88	4,50	82,2	0,12	–	–	0,70	0,22	0,23	–	–	100	3	
			6	2,76	0,94	0,67	92,2	2,07	–	–	0,16	–	1,11	–	–	100	3	
			7	49,0	48,5	0,09	1,74	0,29	–	–	–	0,23	0,25	–	–	100	3	
4	5,0	Oxidation	1	22,4	0,23	0,26	76,8	0,22	–	–	0,14	–	–	–	–	100	5	
			2	33,8	21,3	9,21	29,4	3,68	0,74	0,79	0,57	0,13	0,27	0,34	–	100	5	
			3	27,9	5,80	2,82	37,9	16,90	0,18	0,23	0,49	0,18	7,41	0,38	0,21	100	5	
			4	23,0	0,22	0,11	76,8	–	–	–	–	–	–	–	–	100	4	
			5	21,8	0,24	0,12	77,9	–	–	–	–	–	–	–	–	100	3	
			6	23,1	2,59	3,24	69,1	0,58	–	–	0,53	0,50	0,42	–	–	100	4	
			7	46,0	47,7	0,94	4,90	–	–	–	0,21	–	0,21	–	–	100	3	

Tab. 8-29 EDS-Punktmessungen der Probe Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA) nach 0,0, 0,5, und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen).
Die Sauerstoffgehalte wurden gemessen.

Nach 5,0 Red.-Ox.-Zyklen ist eine homogene porenarme Schale um einzelne Partikel herum entstanden, die unter Aufsicht (s. Abb. 8-45 4a) ein hohes Reflexionsvermögen aufweist und im Rückstreuerelektronenbild (s. Abb. 8-45 4b) hell erscheint. Unter dieser hat sich teilweise ein mehrere μm dicker Hohlraum gebildet, der einen inhomogenen Kern umschließt, mit diesem aber noch stellenweise verbunden ist. Die Schale zeigt mittels EDS Fe-Gehalte zwischen 76,8 und 77,9 Gew.-% (Messpunkte Nr. 1, 4 und 5), was auf Hämatit schließen lässt. Die Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-17) untermauert diese Vermutung, wie auch die XRD (s. Tab. 8-15). Der Kern besteht aus Elementzusammensetzungen wie in den Messpunkten 2, 3, 6 und 7 ersichtlich. Bei jenen handelt es sich aufgrund der geringen Durchmesser der in den gemessenen Bereichen vorhandenen Mineralphasen um Mischanalysen. In Messpunkt Nr. 2 dominiert ein Eisenoxid, Quarz ist anhand des Si-Gehalts von 21,3 Gew.-% sehr wahrscheinlich. Fayalit, wie in der Probe Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA) nach 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen beobachtet (s. Kap. 8.3.5.10), ist nicht auszuschließen. Tricalciumphosphat ist im Messpunkt Nr. 3 wahrscheinlich, wie auch Eisenoxid. Die Elementverteilung im Messpunkt Nr. 6 erinnert an die in den Messpunkten Nr. 1, 4 und 5 vorliegende, die Gehalte an Silicium und Aluminium sind im Messpunkt Nr. 6 hingegen signifikant höher. Rechnet man alle nicht mit dem Eisen ein Oxid bildenden Elemente heraus, könnte die Fe-haltige Phase Hämatit sein. In Messpunkt 7 kann Quarz nachgewiesen werden, aber auch ein geringer Anteil eines n. n. s. Eisenoxids.

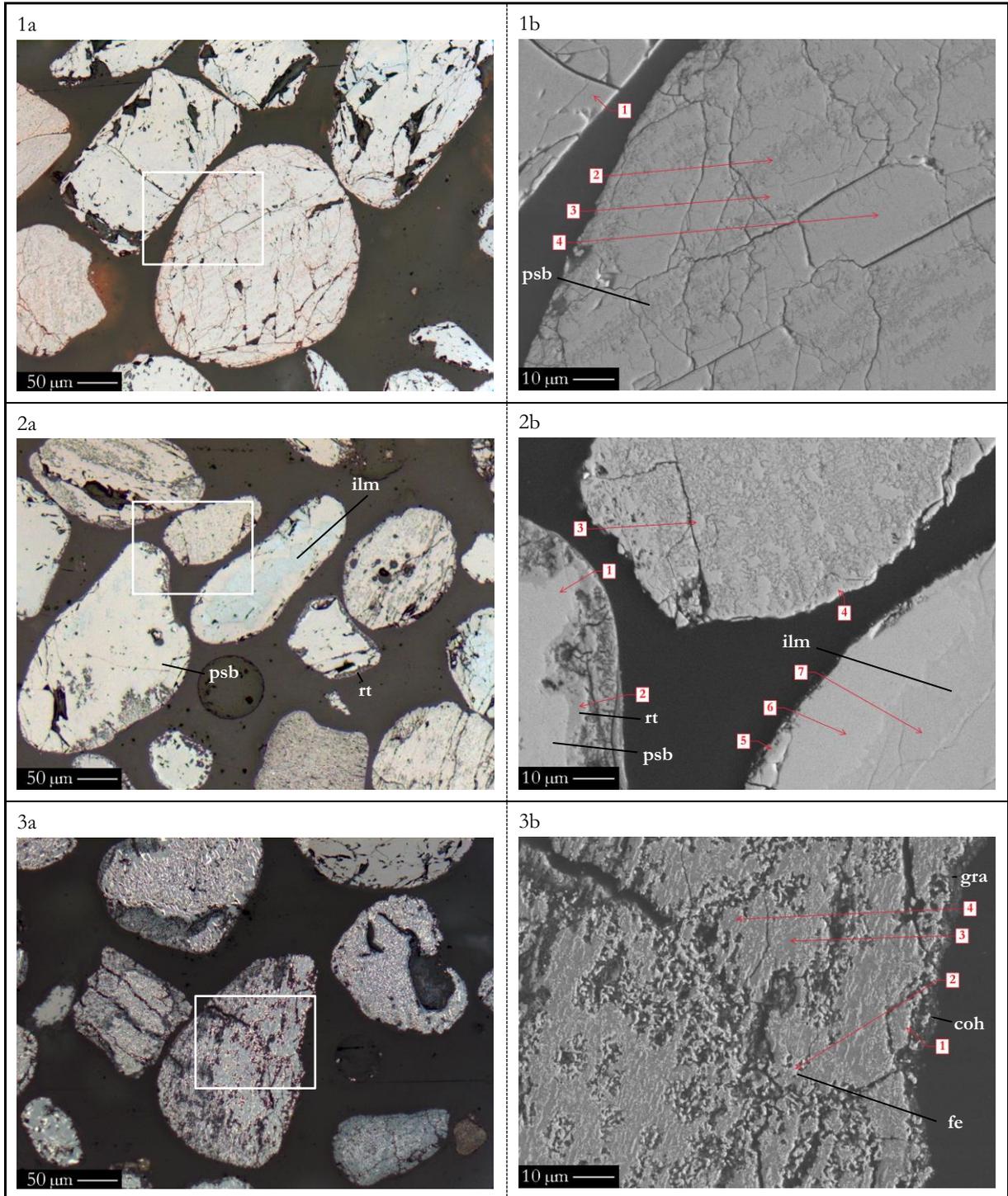
8.3.5.12 Ilmeniterz, Capel (IFK) nach 0,0, 0,5, 1,0, 2,5 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA im Dickschliff

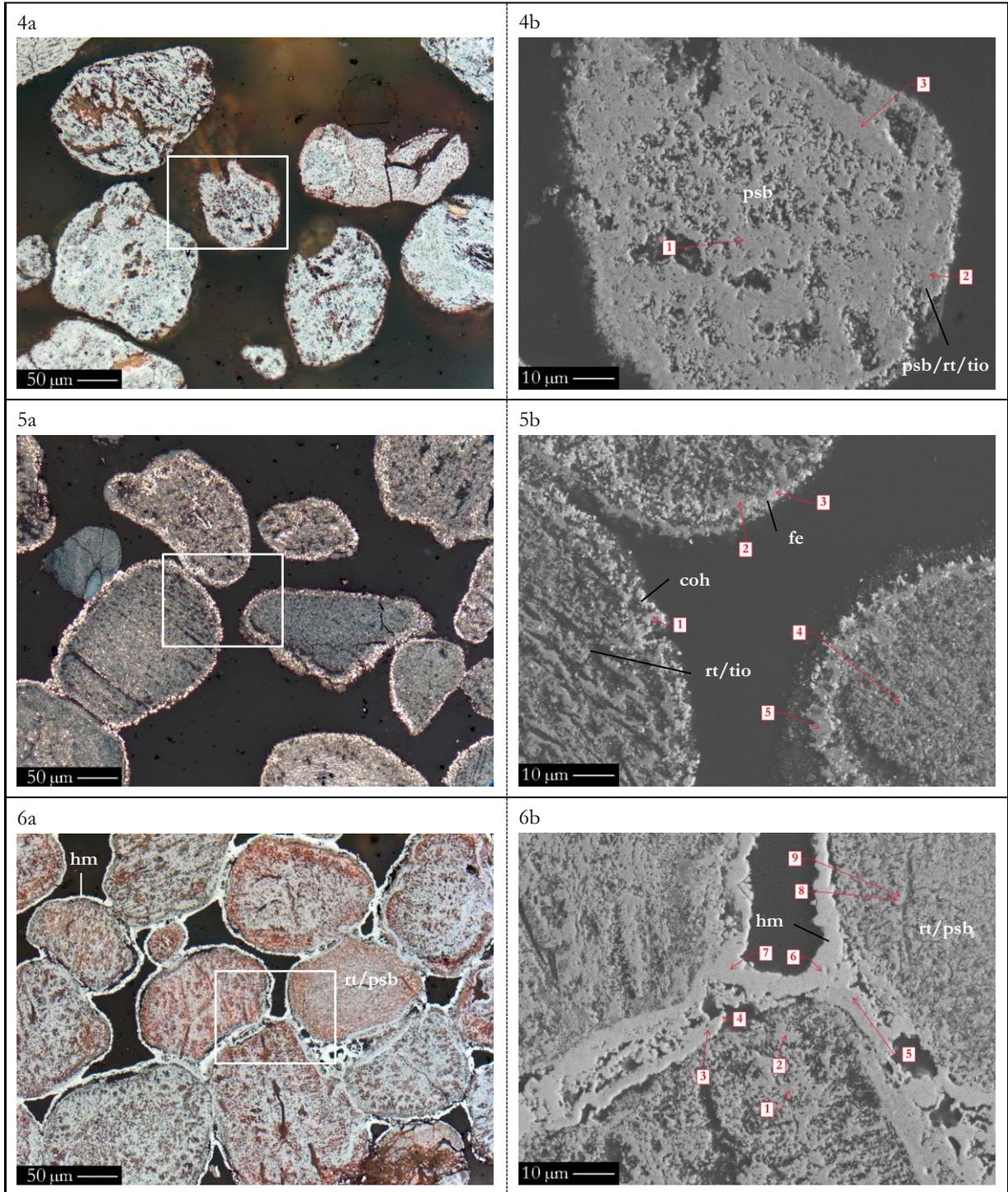
Die Probe Ilmeniterz, Capel (IFK) zeigt sowohl unter Auflicht (s. Abb. 8-46 1a) als auch im Rückstreuungsbild (s. Abb. 8-46 1b) nach 0,0 Red.-Ox.-Zyklen (s. Abb. 8-46 1, Probe Nr. 1) bereits deutliche Veränderungen des Gefüges ggü. der aufbereiteten Rohprobe (s. Abb. 6-4 1), so sind nun feine Risse in den Körnern und Hohlräume mit einer Ausdehnung von bis zu 50 µm erkennbar, wenn auch Kornform und Korngrößen noch keine Veränderungen erkennen lassen. Im Rückstreuungsbild (s. Abb. 8-46 1b) zeigen sich zudem im rechten Korn dunklere Bereiche, die sich durch das ganze Partikel ziehen. Bei allen 4 mittels EDS erfassten Messpunkten dominiert Titan mit Gehalten zwischen 37,9 bis 46,3 Gew.-%, gefolgt von Eisen mit 27,6 bis 35,3 Gew.-% (s. Tab. 8-30 mit gemessenen O₂-Gehalten). Die XRD (s. Tab. 8-16) ergab in der Hauptmasse Pseudobrookit, gefolgt von Rutil, Hämatit und Magnetit. Der in der aufbereiteten Rohprobe nachgewiesene Ilmenit hat sich somit vollständig umgewandelt. Die Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-18) zeigte als Hauptphase an der Oberfläche Hämatit. Auch Pseudobrookit und Rutil waren nachweisbar. Folglich handelt es sich bei sämtlichen EDS-Punktmessungen um Mischanalysen aufgrund von identischen Mineralphasenbereichen mit sehr geringen Durchmessern im µm-Bereich. Allein bei Messpunkt 2 bestätigt der Ti-Gehalt von 46,3 Gew.-% Pseudobrookit, Fe- und O₂-Gehalte deuten auf eine Überlagerung mit einem n. n. s. Eisenoxid hin.

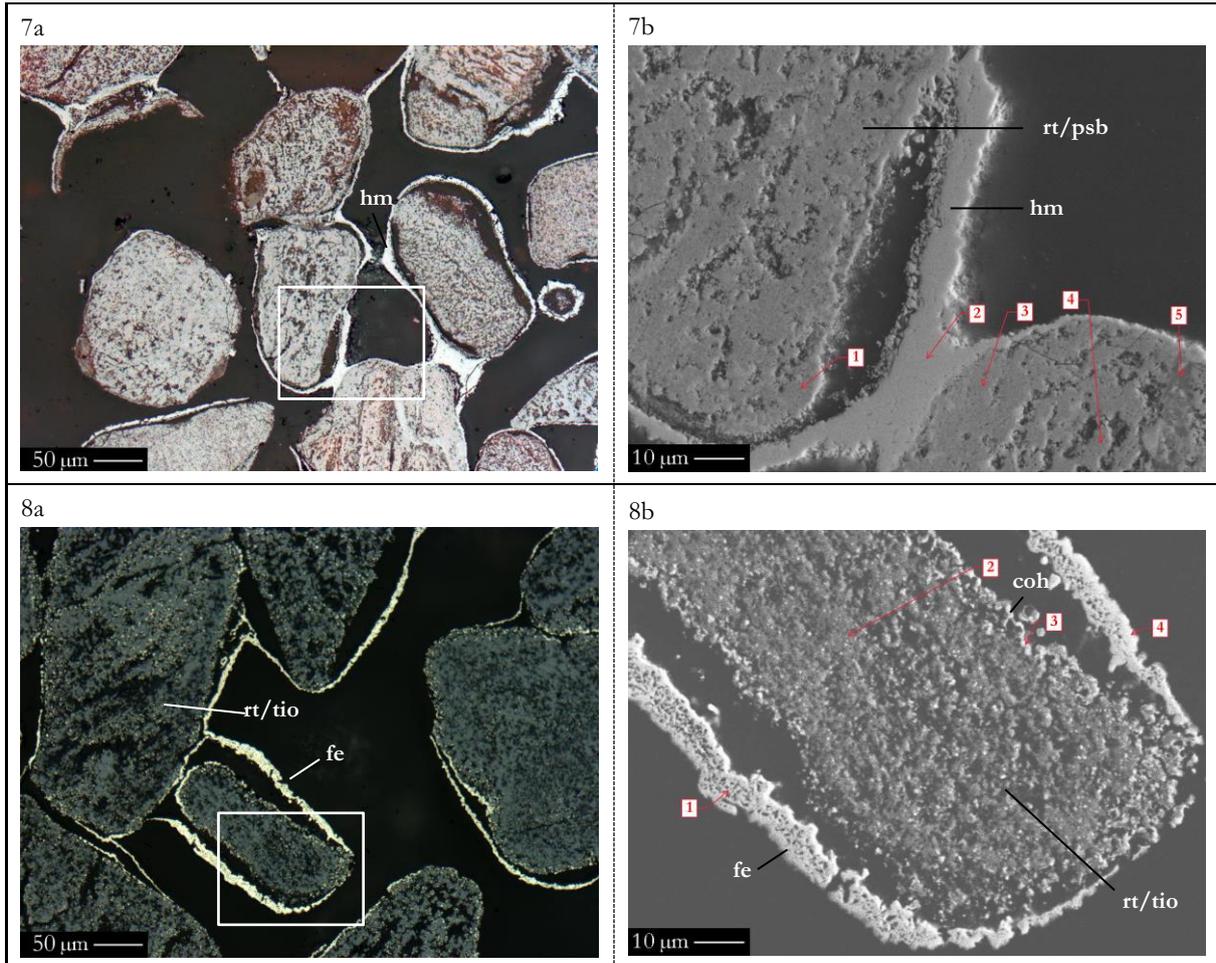
Die Proben Nr. 2 und 3 befanden sich jeweils für 0,5 Red.-Ox.-Zyklen in der TGA. Probe Nr. 2 wurde hierbei für eine Dauer von ca. 15 Minuten reduziert, Probe Nr. 3 für eine Dauer von ca. 22 Minuten, was einerseits Veränderungen zur aufbereiteten Rohprobe erzeugte und zudem deutliche zwischen diesen beiden Proben, die im Falle der Probe Nr. 2 von der Kornform und der Korngrößenverteilung (s. Abb. 8-46 2) noch sehr an die Ausgangsprobe erinnert. Probe Nr. 3 hingegen zeigt ein Netzwerk von Poren im Korninneren (s. Abb. 8-46 3), wenn auch die ursprüngliche Kornform weitestgehend unverändert vorliegt. Die Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-18) zeigte bei Probe Nr. 2 als Hauptphase an der Oberfläche amorpher Kohlenstoff. Eisen, Magnetit, Hämatit und Ilmenit waren nachweisbar. Im Falle von Probe Nr. 3 führte die längere Reduktionsdauer zu einer Überdeckung der Körner mit amorphem Kohlenstoff und Graphit. Die XRD (s. Tab. 8-16) zeigte bei Probe Nr. 2 als Hauptphase Ilmenit, der mittels Mikro-Raman-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte, zudem Pseudobrookit, Rutil und Quarz. Bei Probe Nr. 3 dominiert hingegen Cohenit über Graphit, Eisen, Pseudobrookit und Rutil, was Reaktionen der Sauerstoffträger mit dem Kohlenstoff aus dem Brenngas belegt. Probe Nr. 2 zeigt drei sehr inhomogen gestaltete Partikel im Rückstreuungsbild der Abb. 8-46 2b. Unter Auflicht (s. Abb. 8-46 2a) zeigen sich

deutliche Unterschiede in den Interferenzfarben, so umhüllt eine rötlich erscheinende Mineralphase, die im REM in hellerem grau erscheint, das Korn in der Bildmitte. Tlw. bestehen auch annähernd ganze Körner aus beschriebener Phase. Bei EDS-Punktmessungen ist diese in den Messpunkten 1 und 6 nachweisbar. Die Fe-Gehalte liegen mit 42,7 und 43,2 Gew.-% vor den Ti-Gehalten mit 34,3 und 33,0 Gew.-% (s. Tab. 8-30 mit gemessenen O₂-Gehalten), was zur Mineralphase Pseudobrookit führt. Rutil kann in den Messpunkten Nr. 2 und 5, im Randbereich der betreffenden Körner, nachgewiesen werden. An diesen Stellen ist vgl. mit der restlichen Probe kein Mangan nachweisbar. In den Messpunkten 3, 4 und 7 liegt eine Mineralphase mit hohem Fe-Gehalt und etwas niedrigerem Ti-Gehalt vor, bei der es sich unter Einbeziehung des ebenso gemessenen Mangans um einen Mn-haltigen Ilmenit handelt, welcher in die Ilmenit (FeTiO₃) -Pyrophanit (MnTiO₃) -Mischkristallreihe einzureihen ist. Insbesondere im Kern einiger Körner liegt Ilmenit reliktmäßig vor, was unter Aufsicht an der helleren Interferenzfarbe dieser Phase erkennbar ist. Der mittels der XRD ermittelte Ilmenit-Gehalt von 60 Gew.-% wird in der Probe nicht erreicht. Pseudobrookit kann als Hauptphase identifiziert werden.

In Messpunkt Nr. 1 bei Probe Nr. 3 ist in der graphischen Darstellung der EDS-Messkurve ein sehr stark erhöhter C-Gehalt nachweisbar, was in der Zusammenschau mit den weiteren EDS-Messwerten, die einen Fe-Gehalt von 65,9 Gew.-% zeigen, das Auftreten von Cohenit neben Graphit am Kornrand belegt. Neben den genannten Fe-reichen Phase liegt eine weitere titanhaltige vor, die nicht exakt bestimmt werden konnte, auf die sich 23,2 Gew.-% Ti und der verbleibende O₂ aufteilen. In Messpunkt 2 ist Eisen nachweisbar, aber auch ein mit 8,41 Gew.-% geringer Anteil an Titan. In Richtung Kerninneres nehmen die O₂-Gehalte wieder zu, wie die Messwerte in den Punkten 3 und 4 belegen. Hier sind die Ti-Gehalte mit 49,4 und 55,9 Gew.-% sehr hoch. Der Unterschied zwischen den beiden Punkten liegt maßgeblich in den Fe- und Mn-Gehalten. In Messpunkt Nr. 3 ist der Mn-Gehalt mit 14,3 Gew.-% sehr hoch, in Messpunkt Nr. 4 mit 0,52 Gew.-% sehr niedrig. Die Fe-Gehalte liegen bei erstgenanntem Punkt bei 10,8 und bei zweitgenanntem Punkt bei 24,4 Gew.-%. Es handelt sich vermutlich um Mischanalysen. Die Elementverteilungskarten (Abb. 8-47 3), gemessen mit Spektrometerbelegung 8, täuschen durch die hohen Ti-Konzentrationen darüber hinweg, dass an fast allen Stellen der Probe neben Titan auch Eisen in wechselnder Konzentration vorliegt. Das sowohl unter Aufsicht (s. Abb. 8-46 3a) als auch im Rückstreu-elektronenbild (s. Abb. 8-46 3b) erkennbare Netzwerk aus einer hellen Phase, kann nun als Ort hoher Fe-Konzentration bestimmt werden. Auch am Kornrand und entlang der Poren im Korninneren liegt Eisen vor, Titan hingegen nicht.







Legende:

coh = Cohenit, fe = elementares Eisen, hm = Hämatit, ilm = Ilmenit, psb = Pseudobrookit, rt = Rutil, tio = Titanoxid

Abb. 8-46 Die Abbildungen zeigen jeweils Objekte in Dickschliffen der Proben Ilmenitierz, Capel (IFK) nach 0,0 (Probe Nr. 1), 0,5 (Proben Nr. 2 und 3) 1,0 (Probe Nr. 4), 2,5 (Probe Nr. 5), 5,0 (Proben Nr. 6 und 7) und 14,5 (Probe Nr. 8) Red.-Ox.-Zyklen in der TGA a unter dem Auflichtmikroskop mit einfach polarisiertem Licht, b Rückstreuelektronenbilder mit REM bei 1000-facher Vergrößerung (20 kV Beschleunigungsspannung, C-Bedampfung) und mit in roter Farbe markierten EDS-Messpunkten. Die weißen Konturrahmen in den Abbildungen a begrenzen die vergrößerten Bildausschnitte in b.

Probe Nr. 4 hat einen Red.-Ox.-Zyklus in der TGA erfahren und zeigt, wie bereits bei Probe Nr. 3 beschrieben, gleichermaßen die dort festgestellten Poren und Hohlräume. Die ursprüngliche Kornform liegt weitestgehend unverändert vor. Laut XRD (s. Tab. 8-16) dominiert Rutil vor Hämatit, Pseudobrookit und Titanoxid. Das exemplarisch ausgewählte Korn in der Bildmitte der Abb. 8-46 4 zeigt in den EDS-Messpunkten 1 und 3 mit 42,3 und 38,3 Gew.-% vergleichbare Fe- und mit 32,3 und 34,2 Gew.-% vergleichbare Ti-Gehalte (s. Tab. 8-30 mit gemessenen O₂-Gehalten). Im Randbereich in Messpunkt 2 kehrt sich das Verhältnis um, so dass 25,8 Gew.-% Fe und 48,7 Gew.-% Ti gemessen wurden. Sowohl unter Auflicht (s. Abb. 8-46 4a) als auch im Rückstreuelekt-

ronenbild (s. Abb. 8-46 4b) können hingegen keine Phasen unterschieden werden. Die Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-18) zeigte als Hauptphase an der Oberfläche Hämatit. Auch Magnetit und Rutil waren nachweisbar. Die Elementverteilungskarten (Abb. 8-47 4), gemessen mit Spektrometerbelegung 8, zeigen einen Fe-reichen Rand, an dem kein Titan nachweisbar ist, wenn Eisen vorliegt, was einerseits Hämatit und Magnetit als CLC-aktive Mineralphasen an der Kornoberfläche bestätigt, aber auch Rutil und mglw. Titanoxid. Bei sämtlichen EDS-Punktmessungen handelt es sich auch bei dieser Probe um Mischanalysen aufgrund von identischen Mineralphasenbereichen mit sehr geringen Durchmessern im μm -Bereich. Es wird vermutet, dass in Messpunkt 2 eine Ti-reiche Mineralphase, wie Rutil oder auch Titanoxid, neben Pseudobrookit vorkommt. In den Messpunkten 1 und 3 wird aufgrund des relativ hohen Fe-Gehalts ebenso Pseudobrookit erwartet.

Die Probe Nr. 5, die nach dem Erreichen des Wendepunkts bei der dritten Reduktion und beginnender Massezunahme (2,5 Red.-Ox.-Zyklen), zur Simulation des Sonderfalls einer sehr langen Reduktionsdauer, weitere 40 Minuten reduziert worden ist, bis die Messgrenze der TGA erreicht war, zeigt wiederum ein anderes Bild. So liegen besonders am Kornrand, weitaus seltener im Korninneren, Stellen im μm -Bereich vor (EDS-Messpunkte 1 und 3), die einen sehr hohen Fe- und einen sehr niedrigeren Ti-Gehalt vorweisen. Ersterer liegt in diesen Punkten bei 95,8 bzw. 89,3 Gew.-% und letzterer bei 2,68 bzw. 6,79 Gew.-% (s. Tab. 8-30 mit gemessenen O_2 -Gehalten). Diese Bereiche zeigen unter Auflicht ein hohes Reflexionsvermögen (s. Abb. 8-46 5a) und im Rückstreuелеktronenbild hellere Grautöne als das übrige Material (s. Abb. 8-46 5b). Besonders bei Messpunkt Nr. 1 konnte in der graphischen Darstellung der EDS-Daten ein sehr hoher Kohlenstoffpeak beobachtet werden, der auf das bereits mittels der XRD (s. Tab. 8-16) nachgewiesene Mineral Cohenit am Kornrand schließen lässt. Die Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-18) zeigt Graphit als Hauptphase an der Kornoberfläche. Cohenit befindet sich demnach direkt darunterliegend. Messpunkt 3 zeigt keinen erhöhten C-Gehalt, weshalb hier auf Eisen zu schließen ist. Die geringen O_2 - und Ti-Gehalte könnten mglw. auf Rutil hindeuten. Der mit 18,3 Gew.-% hohe Mn-Gehalt in Messpunkt Nr. 2 deutet analog Probe Nr. 3 auf ein Mitglied der Ilmenit (FeTiO_3)-Pyrophanit (MnTiO_3)-Mischkristallreihe hin. Die verbleibenden Messpunkte deuten auf Rutil bzw. Titanoxid, aber auch eine Fe-reiche oxidische Mineralphase, wie Magnetit, hin, die mittels der XRD gemessen werden konnte.

Nach 5,0 Red.-Ox.-Zyklen (Proben Nr. 6 und 7) zeigen beide Proben sowohl unter Auflicht (s. Abb. 8-46 6a und Abb. 8-46 7a) als auch im Rückstreuелеktronenbild (s. Abb. 8-46 6b und Abb. 8-46 7b) miteinander vergleichbare Ergebnisse. Krustenartige Umhüllungen umschließen tlw. einzelne, als Agglomerat auch mehrere Kerne, wodurch sich mehrere 100 μm umfassende Strukturen

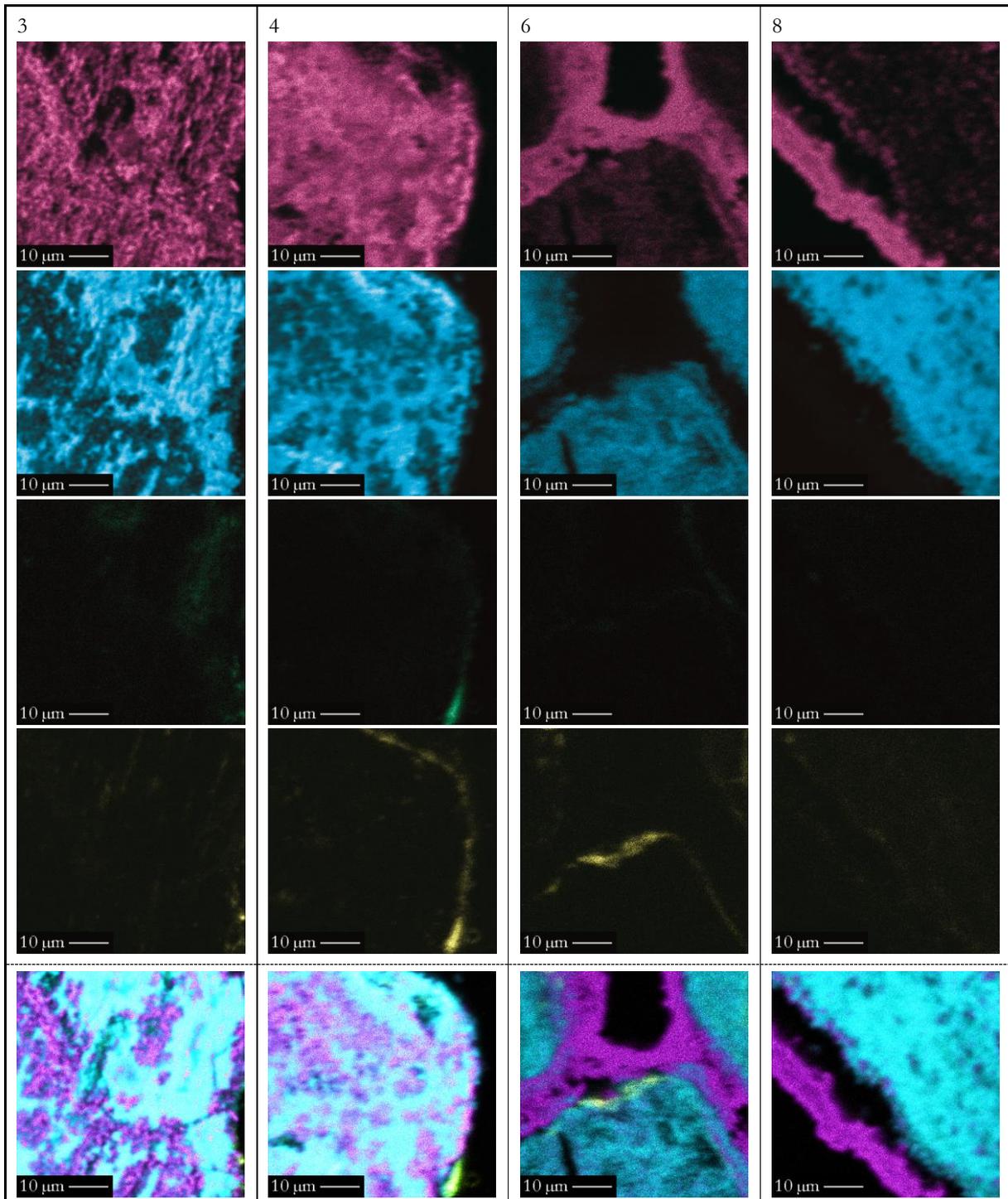
bilden können. Bei Probe Nr. 7 sind mehrere 10-er μm große Hohlräume unter der Kruste vorhanden. Tlw. haben sich hier auch Kern und Kruste vollständig getrennt, was aber von der Dickschliffpräparation herrühren könnte. Die ursprüngliche Kornform bleibt weiterhin erkennbar. Die Krusten weisen unter Auflicht ein hohes Reflexionsvermögen auf. Im Rückstreuелеktronenbild erscheinen sie in hellerem grau als die anderen Mineralphasen. Sie bestehen bei beiden Proben mit einem Fe-Gehalt von ca. 76 Gew.-% maßgeblich aus Hämatit (EDS-Messpunkte Nr. 3, 6 und 7 bei Probe Nr. 6 und Messpunkt Nr. 2 bei Probe Nr. 7, s. Tab. 8-30 mit gemessenen O_2 -Gehalten). Die Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-18) bestätigt Hämatit als Hauptphase, Magnetit ist nachweisbar, aber auch im Falle von Probe Nr. 6 Anatas. Die Elementverteilungskarten (Abb. 8-47 6), gemessen mit Spektrometerbelegung 3, verdeutlichen, dass die drei Partikel im Bild, über diese Hämatitkruste fest miteinander verbunden sind. An den Stellen, an denen die Kruste die Kontaktfläche mit der Gasatmosphäre der Thermowaage bildet, ist kein Titan messbar. Im Krusteninneren in niedriger Konzentration hingegen tlw. schon. Das poröse Material, das die Kerne bildet, ist reich an Titan und arm an Eisen. Die XRD (s. Tab. 8-16) lieferte als Hauptphase Rutil, gefolgt von Hämatit und Pseudobrookit. Rutil liegt in den im Kernbereich liegenden Messpunkten 1, 2, 8 und 9 bei Probe Nr. 6 vor, ebenso bei Probe Nr. 7 in den Messpunkten 1, 3 und 4. Nachdem neben Titan und O_2 in diesen Messpunkten signifikante Fe-Gehalte gemessen werden können, ist auf Pseudobrookit zu schließen, weshalb Mischanalysen vorliegen. Im Falle von Messpunkt 5 können 12,1 Gew.-% Si, 9,41 Gew.-% Al, 30,0 Gew.-% Fe, 14,3 Gew.-% Ti und 1,29 Gew.-% Mn gemessen werden. Auch hier handelt es sich um eine Mischanalyse. Die Messwerte deuten auf einen n. n. s. Pyroxen hin, der gemeinsam mit Rutil auftritt.

Nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen ist eine weitere Ablösung der Umhüllung zu erkennen, die bei vielen Kernen fehlt und kleine Poren gebildet hat (s. Abb. 8-46 8), wie sie bereits bei der Probe Bänderisenerz, Bogalatladi (RSA) in Abb. 8-43 4 am Messpunkt 4 zu sehen waren. Die Umhüllung zeigt sehr hohe Fe-Gehalte zwischen 97,0 und 94,8 Gew.-% in den Messpunkten 1 und 4, was auf Eisen schließen lässt. Die Elementverteilungskarten (Abb. 8-47 8), gemessen mit Spektrometerbelegung 8, bestätigen dies, wobei die Poren den falschen Eindruck vermitteln, dass im Zentrum der Krusten die Fe-Gehalte niedriger sind. Sie beschreiben den Fall, dass ein sehr Ti-reiches Korn mit Fe-Ansammlungen hoher Konzentration im Randbereich im Abstand einiger μm eine Umhüllung aus reinem Eisen zeigt, bei welcher die Fe-Gehalte im Zentrum niedriger sind als an den Fe-reichen Rändern. Die Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Tab. 8-18) zeigt als Hauptphase Graphit. Die XRD (s. Tab. 8-16) bestätigt Graphit, die Hauptphase bildet hingegen Eisen. Auch Cohenit, Titanoxid und Rutil waren nachweisbar. Die graphische Darstellung der EDS-Daten zeigte indes nur beim

Messpunkt Nr. 3 eine Erhöhung des C-Gehalts, nicht aber bei den anderen Messpunkten. In diesem unter Aufsicht (s. Abb. 8-46 8a) und im Rückstreuerelektronenbild (s. Abb. 8-46 8b) hell erscheinenden Bereich am Rand der Kernregion, liegt neben einem Ti-Oxid somit Cohenit vor. Die eigentlichen Kerne (Messpunkt Nr. 2) zeigen mit 14,3 Gew.-% niedrige Fe- und mit 64,1 Gew.-% hohe Ti-Gehalte. Dies deutet auf Rutil und Titanoxid hin. In welche Mineralphase sich das gemessene Eisen einfügt, bleibt offen.

Pro- be Nr.	Anz. der Red.-Ox.- Zyklen	Finaler Red.-Ox. Zyklus endet mit	Mess- punkt Nr.	O	Si	Al	Fe	Mg	Ti	Mn	Cl	Total	Anzahl der Mess. (n)
				(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	
1	0,0	Oxidation	1	26,7	0,44	0,25	31,4	0,14	40,1	0,82	0,29	100	5
			2	24,5	0,28	0,32	27,6	0,28	46,3	0,69	–	100	6
			3	25,1	0,19	–	34,0	0,42	39,1	1,07	–	100	5
			4	25,1	0,16	–	35,3	0,39	37,9	0,98	–	100	5
2	0,5	Reduktion	1	21,0	0,24	0,26	42,7	–	34,3	1,51	–	100	6
			2	24,2	0,64	3,02	4,64	–	67,5	–	–	100	5
			3	20,6	0,23	0,13	40,3	–	37,3	1,41	–	100	5
			4	22,1	0,33	0,22	38,8	–	37,2	1,25	–	100	5
			5	22,3	0,28	0,14	1,94	–	75,3	–	–	100	5
			6	21,2	0,20	0,12	43,2	–	33,0	2,26	–	100	5
			7	23,3	0,21	–	38,2	–	36,3	2,08	–	100	5
3	0,5	Reduktion	1	9,19	0,52	0,17	65,9	0,24	23,2	0,29	0,37	100	6
			2	3,06	0,21	–	88,0	–	8,41	0,18	–	100	3
			3	20,9	0,24	0,98	10,8	3,34	49,4	14,3	–	100	7
			4	18,7	0,19	–	24,4	0,18	55,9	0,52	–	100	4
4	1,0	Oxidation	1	24,1	0,14	–	42,3	0,28	32,3	0,73	–	100	3
			2	24,6	0,20	0,19	25,8	0,18	48,7	0,50	–	100	3
			3	26,1	0,19	0,35	38,3	0,23	34,2	0,63	–	100	4
5	2,5	Reduktion	1	–	0,25	–	95,8	–	2,68	1,20	–	100	4
			2	19,4	0,20	0,22	14,8	0,53	43,7	18,3	–	100	5
			3	2,58	0,28	–	89,3	–	6,79	0,92	–	100	5
			4	22,8	0,24	–	21,6	–	52,1	1,36	–	100	5
			5	24,2	0,21	0,97	12,7	–	58,7	3,00	0,16	100	4
6	5,0	Oxidation	1	24,2	0,23	–	18,2	0,23	56,5	0,57	–	100	5
			2	24,3	0,25	–	30,0	0,34	44,3	0,73	–	100	5
			3	21,7	0,28	0,56	51,2	0,23	25,3	0,78	–	100	3
			4	22,3	0,29	0,27	73,6	0,16	3,29	0,43	–	100	5
			5	22,5	0,23	0,55	48,1	0,17	27,5	0,93	–	100	4
			6	21,0	0,21	0,11	76,1	0,30	1,59	0,85	–	100	5
			7	21,2	0,23	–	76,0	0,23	1,23	1,14	–	100	6
			8	25,1	0,37	–	7,71	–	66,3	0,48	–	100	3
			9	25,3	0,68	0,24	16,8	–	56,1	0,80	–	100	2
7	5,0	Oxidation	1	24,9	0,27	0,66	23,5	–	44,0	6,68	–	100	5
			2	22,2	0,16	0,11	74,6	–	1,23	1,81	–	100	5
			3	24,2	0,38	0,24	15,9	–	57,1	2,15	–	100	5
			4	24,1	0,33	0,28	12,4	–	62,2	0,69	–	100	5
			5	32,1	12,1	9,41	30,0	–	14,3	1,29	–	100	5
8	14,5	Reduktion	1	1,98	0,24	–	97,0	–	1,17	0,66	–	101	3
			2	20,0	0,53	0,22	14,3	–	64,1	0,83	–	100	4
			3	7,25	0,30	–	73,5	–	18,1	0,75	0,10	100	5
			4	2,21	0,21	–	94,8	–	1,72	0,96	–	100	4

Tab. 8-30 EDS-Punktmessungen der Probe Ilmeniterz, Capel (IFK) nach 0,0, 0,5, 1,0, 2,5 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen).
Die Sauerstoffgehalte wurden gemessen.



Legende:

1. Zeile: Fe = Magenta, 2. Zeile: Ti = Cyan, 3. Zeile: Al = Grün, 4. Zeile: Si = Gelb,
5. Zeile: Fe Add Ti Add Si Add Al (Proben Nr. 3 und 4), Fe Add Ti Add Si Add Si (Proben Nr. 6 und 8)

Abb. 8-47 WDS-Elementverteilungskarten mit EMS (15 kV Beschleunigungsspannung, 15 nA Strahlstromstärke, C-Bedampfung) von Dickschliffen der Proben Ilmeniterz, Capel (IFK) nach 0,5 (Probe Nr. 3), 1,0 (Probe Nr. 4), 5,0 (Probe Nr. 6) und 14,5 (Probe Nr. 8) Red.-Ox.-Zyklen in der TGA bei 1000-facher Vergrößerung. Die Elementverteilungskarten von Fe, Ti, Si und Al wurden wie folgt mittels Operation „Add“ überlagert: Fe, Ti, Si und Al bei den Proben Nr. 3 und 4, Fe, Ti und Si bei den Proben Nr. 6 und 8.

8.4 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse der Hauptstudie

Die aufbereiteten Rohproben der 12 für die Hauptstudie ausgewählten Substanzen wurden in der TGA mit 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen bei einer Temperatur von 900 °C im Wechsel von oxidierender (10 Minuten) und reduzierender Atmosphäre (15 Minuten) getestet. Darüber hinaus wurden Sonderfälle untersucht, die zusätzlich zu den Proben mit den oben genannten Standardbedingungen der Hauptstudie erzeugt worden sind. Diese umfassen einerseits weitere Red.-Ox.-Zyklen, wie 0,0 (Magnetiterz, Thạch Khê (SGA), Magnetiterz, Afrika (DH), Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK), Hämatiterz, Baffinland (SGA), Hämatiterz, Sishen (TK), MIOX ME400, Waldenstein (KMI), Hämatiterz, Norwegen (DH), Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA) und Ilmeniterz, Capel (IFK)) und 2,5 Red.-Ox.-Zyklen (Ilmeniterz, Capel (IFK)) und andererseits die Verlängerung der Reduktionsdauern ggü. dem Standardwert von 15 Minuten. Letztere wurde bei den folgenden Proben bei 0,5 Red.-Ox.-Zyklen erhöht: Magnetiterz, Thạch Khê (SGA) auf ca. 47 Minuten, Magnetiterz, Afrika (DH) auf ca. 53 Minuten, Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK) auf ca. 46 Minuten, Hämatiterz, Baffinland (SGA) auf ca. 28 Minuten, Hämatiterz, Sishen (TK) auf ca. 40 Minuten, MIOX ME400, Waldenstein (KMI) auf ca. 26 bzw. ca. 23 Minuten. Zudem erfuhr die Probe Hämatiterz, Norwegen (DH) bei einem Red.-Ox.-Zyklus eine Reduktionsdauer von ca. 30 min. Bei der Probe Ilmeniterz, Capel (IFK) wurde nach 2,5 Red.-Ox.-Zyklen bei der 3. Reduktion für eine Dauer von ca. 40 Minuten reduziert. Bei der Probe Magnetiterz, Afrika (DH) wurde nach 5,0 Red.-Ox.-Zyklen ca. 15 bis ca. 31 Minuten lang reduziert. Bei einigen Proben wurde nach der TGA mit maximal 5,0 Red.-Ox.-Zyklen auf die Untersuchung mit 14,5 Red.-Ox.-Zyklen verzichtet. Diese sind Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK) und Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA). Bei beiden waren die Kriterien 3 (hohe Reaktivität mit CH₄, CO und H₂ bei 900 °C) und 4 (hohe Sauerstofftransportkapazität) aus Tab. 1-1 zwar belegbar, die Werte für die Sauerstofftransportkapazität und Reaktivität hingegen im Vergleich deutlich hinter denen der anderen Proben zurückgeblieben.

Die in der Hauptstudie erzeugten Thermogramme aus den Red.-Ox.-Versuchen wurden zunächst ausgewertet (s. Kap. 8.1) und die erzeugten Proben mittels nicht bildgebender (Wiegen mit der Feinwaage, XRD, EDS-Punktmessungen am Dickschliff und Mikro-Raman-Spektroskopie am Streupräparat) und bildgebender mineralogischer Methoden (Rasterelektronenmikroskopie und WDS-Elementverteilungskarten am Dickschliff und Rasterelektronenmikroskopie am Streupräparat) untersucht (s. Kap. 8.3).

Das Ergebnis der Hauptstudie und die Prüfung der CLC-Eignung in der TGA bei einer Temperatur von 900 °C unter dem Wechsel von oxidierender und reduzierender Ofenatmosphäre stellt sich wie folgt dar:

Als Referenz für ein ausreichendes Erfüllen der Kriterien 3 und 4 wurden die Werte der 15. Reduktion bei insgesamt 14,5 Red.-Ox.-Zyklen ausgewählt. So zeigten die Thermogramme (s. Kap. 8.1) eine hohe Reaktivität der Probe **Magnetiterz, Maphopha (RSA)** mit CH₄ bei 900 °C und eine daraus resultierende hohe Sauerstoffkapazität. In dieser 15. Reduktion erfuhr die Probe einen Masseverlust von -0,01581 g, bzw. -15,7 Gew.-% innerhalb von 11 Minuten (Δm_{59}) (s. Abb. 8-1, bei einem errechneten maximal möglichen Masseverlust von -23,9 Gew.-%. Für eine vollständige Oxidation des enthaltenen Eisens benötigte es theoretisch 27,7 Gew.-% O₂. Ein Nachlassen der Reaktivität war auch nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen nicht zu beobachten. Bis einschließlich der 3. Reduktion fand eine Beschleunigung des Masseverlusts statt. Die Probe **Magnetiterz, Thàch Khê (SGA)** zeigte einen Masseverlust von < -0,01276 g, bzw. -12,7 % in 11 Minuten (Δm_{59}) (s. Abb. 8-2), bei einem errechneten maximal möglichen Masseverlust von -30,9 Gew.-%, wobei 26,1 Gew.-% O₂ erforderlich wären, um die zu elementarem Eisen reduzierte Probe wieder vollständig zu oxidieren. Ein Nachlassen oder eine weitere Verbesserung der Reaktivität, mit längerer Reduktionsdauer schon nach 3 Reduktionen, war auch bei dieser Probe nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen nicht zu beobachten. Bei der Probe **Magnetiterz, Afrika (DH)** ist zwar kein Nachlassen der Reaktivität zu beobachten, der Masseverlust von -0,00754 g, bzw. -7,5 % innerhalb von 15 Minuten (Δm_{59}) bei der letzten Reduktion (s. Abb. 8-3) vor dem Hintergrund eines errechneten maximalen Masseverlusts in Höhe von -25,7 Gew.-% blieb jedoch deutlich hinter den genannten Proben zurück. 24,9 Gew.-% O₂ könnte die vollständig reduzierte Probe für eine Oxidation zu Hämatit aufnehmen. So auch bei der Probe **Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK)**, die bei der 5. und letzten Reduktion von 5,0 Red.-Ox.-Zyklen (s. Abb. 8-4) einen mit -0,00403 g, bzw. 4,01 % in 14 Minuten (Δm_{19}) vergleichsweise geringen Masseverlust bei maximal möglichen -25,9 Gew.-% zeigte. Nach einer vollständigen Reduktion zum elementaren Eisen könnte die Probe bei einer Oxidation theoretisch 23,9 Gew.-% O₂ aufnehmen. Eine signifikante Beschleunigung der Masseveränderungen war mit zunehmender Zyklenzahl nicht zu beobachten.

Die Probe **Hämatiterz, Baffinland (SGA)** zeigte einen Masseverlust von -0,00870 g, bzw. -8,7 %, in 15 Minuten (Δm_{59}) bei der 15. Reduktion (s. Abb. 8-5), ohne ein beobachtbares Nachlassen, aber auch keiner weiteren Zunahme der Reaktivität ab der 2. Reduktion. Ein maximaler Masseverlust von -29,5 Gew.-% ließ sich errechnen. Die Werte der Probe **Hämatiterz, Sishen (TK)** zeigten einen mit der zuvor besprochenen Probe aus der Klasse der Hämatit-dominierten Eisenerze vergleichbaren Masseverlust von -0,00826 g, bzw. -8,2 % in 14 Minuten nach der 15. Reduktion (s. Abb. 8-6) bei maximal möglichen -29,2 Gew.-%. Auch ein Nachlassen der Reaktivität war nicht zu beobachten, hingegen eine relativ geringe Zunahme vom 1. bis letzten Red.-Ox.-Zyklus. Die Werte von Reaktivität und Sauerstofftransportkapazität waren bei der Probe **Roter Glaskopf, Toulkine**

(**IMI**) wieder auf einem höheren Niveau und zeigten einen Masseverlust von $< -0,01200$ g in weniger als 10 Minuten nach der 13. Reduktion (s. Abb. 8-7), ohne ein Nachlassen der Reaktivität nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen. Bei der 5. Reduktion hatte dabei eine sprunghafte Vergrößerung der Reaktivität eingesetzt. Der maximal mögliche Masseverlust liegt bei $-30,3$ Gew.-%. Theoretisch $25,0$ Gew.-% O_2 werden für die vollständige Oxidation des enthaltenen Eisens benötigt. **MIOX ME400, Waldenstein (KMI)** zeigte auch kein erkennbares Nachlassen der Reaktivität und einen Masseverlust von über $-0,01350$ g, bzw. $-13,5$ % in 16 Minuten (Δm_{59}) bei der 15. Reduktion (s. Abb. 8-8) und einem maximal möglichen errechneten Masseverlust von $-29,7$ Gew.-%. Von der 1. bis zur 6. Reduktion war ein gleichmäßig zunehmender Masseverlust zu verzeichnen, der sich auf dem Niveau der 6. Reduktion einpendelte. Für die vollständige Oxidation im Falle der Reduktion des Fe-Gehalts benötigte es $28,6$ Gew.-% O_2 . Auch **Hämatiterz, Norwegen (DH)** zeigte analog der zuvor besprochenen Probe bis zu einer gewissen Zyklenzahl bei der Reduktion zunehmende Masseverluste. Bei dieser Probe handelte es sich um die 4. Reduktion. Bei der 15. Reduktion lag ein Masseverlust von $-0,01243$ g, bzw. von $-11,1$ % in 14 Minuten (Δm_{59}) (s. Abb. 8-8) vor, bei einem rechnerisch maximal möglichen von $-26,5$ Gew.-%, ohne dass die Reaktivität nachgelassen hatte. Theoretisch $26,5$ Gew.-% O_2 könnte durch das enthaltene Eisen aufgenommen werden, bis dieses zu Hämatit oxidiert worden wäre.

Die Probe **Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA)** aus der Klasse der Nebengestein-dominierten Eisenerze zeigte einen Masseverlust von über $-0,01243$ g, bzw. $-12,4$ % in 14 Minuten (Δm_{59}) bei der 15. Reduktion (s. Abb. 8-8) und kein Nachlassen der Reaktivität, hingegen eine kontinuierliche Zunahme während der ersten Red.-Ox.-Zyklen. Der errechnete maximale Masseverlust liegt bei $-16,2$ Gew.-% und wurde nicht überschritten. Dies gilt ebenso für die $17,5$ Gew.-% O_2 , die für die vollständige Oxidation des enthaltenen Eisens erforderlich sind. Folglich wurde nicht alles enthaltene Eisenoxid vollständig reduziert. Die Probe **Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA)** blieb mit einem Masseverlust von $-0,00301$ innerhalb von 16 Minuten (Δm_{16}) bei der 5. Reduktion (s. Abb. 8-11), jedoch bei halber Einwaage von $0,05091$ g, bzw. $-5,94$ % deutlich hinter anderen Proben zurück. Der errechnete maximal mögliche Masseverlust liegt bei $-35,5$ Gew.-%. Läge das enthaltene Eisen in elementarer Form vor, würden theoretisch $15,5$ Gew.-% O_2 für dessen vollständige Oxidation verwendet werden, was den gemessenen verhältnismäßig geringen Masseverlust etwas relativiert. Eine Steigerung der Reaktivität war während der Messung nicht zu verzeichnen.

Einen vergleichsweise hohen Masseverlust von $-0,01152$ g, bzw. $-11,3$ % in 11 Minuten (Δm_{59}) bei der 15. Reduktion (s. Abb. 8-12) zeigte die Probe **Ilmeniterz, Capel (IFK)** aus der Klasse der Ilmenit-dominierten Eisenerze. Eine Abnahme der Reaktivität war nicht zu beobachten, hingegen eine deutliche Steigerung ab der 3. Reduktion, die bis zur 6. anhielt, auf deren Niveau sich der

maximale Masseverlust einpendelt. Der errechnete Wert liegt bei -11,0 Gew.-% und wird von dieser Probe überschritten.

Die sich anschließenden Untersuchungen mittels der XRD ließen die Herausarbeitung weitergehender Unterteilungen aus den 12 in der Hauptstudie untersuchten Proben zu, teilweise unabhängig von den vier in Kapitel 6.7 definierten Klassen. Diese tiefere Einteilung basierte auf vergleichbaren chemischen Reaktionen, die während der Hauptstudie in diesen Proben abliefen.

Die erste untersuchte Probe aus der Klasse der Magnetit-dominierten Eisenerze, **Magnetiterz, Maphopha (RSA)** mit einem in der aufbereiteten Rohprobe ermittelten Mineralbestand von 78 Gew.-% Magnetit und 22 Gew.-% Ilmenit (s. Kap. 6.7) in der Hauptstudie von den weiteren Proben dieser Klasse aufgrund ihres Ilmenitgehalts abweichende Reaktionen zeigte. Der ursprüngliche Mineralbestand lag in der Hauptstudie bereits nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen verändert vor (s. Kap. 8.3.2). Die Vorstudie hatte eine identische Erkenntnis für die Aufheizung der Probe in Luft erbracht (s. Kap. 7.2.2). Nach einer Reduktion als letzter Phase eines Red.-Ox.-Zyklus zeigte sich bei allen Versuchen elementares Eisen. Nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen (Probe Nr. 1) bildete sich zudem Cohenit (69 Gew.-%), dessen C-Anteil aus dem Brenngas und dessen Eisenanteil aus der Probe stammt. Probe Nr. 4 zeigte nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen hingegen neben 65 Gew.-% Eisen auch 25 Gew.-% Wüstit. Wie bereits in Kapitel 7.3.4 beschrieben, muss der Ilmenit beim Erhitzen zuerst in Hämatit und Rutil zerfallen sein. Diese beiden Zerfallsprodukte von Ilmenit müssen wiederum Pseudobrookit gebildet haben. Magnetit begann sich parallel dazu in Hämatit umzuwandeln. Durch die sich direkt anschließende Reduktion reagierte der neu entstandene Hämatit wieder zu Magnetit, über Wüstit zum elementaren Eisen und durch den vorhandenen Kohlenstoff aus dem Brenngas bei langer Reduktionsdauer unter erneuter Gewichtszunahme zu Cohenit. Es ist schlüssig, dass die erste Phase des Masseverlusts, welcher sich bei der Reduktion einstellt, die Reduktion bis zum Beginn der Umwandlung von Wüstit in elementares Eisen darstellt (s. Abb. 8-1). Die zweite führt zur kompletten Sauerstoffabgabe und einem weiteren Masseverlust. Nach einer Oxidation als letzter Phase eines Red.-Ox.-Zyklus lag in der Hauptmasse immer sehr viel Hämatit vor (58 Gew.-% nach einem Red.-Ox.-Zyklus und 65 Gew.-% nach 5,0 Red.-Ox.-Zyklen). Magnetit könnte mglw. bei großen Körnern noch reliktsch aus der Ausgangszusammensetzung vorhanden sein (12 Gew.-% nach einem Red.-Ox.-Zyklus). Es ist aber wahrscheinlicher, dass dieser Magnetit sich bei der Oxidation des Eisens aus der Zwischenstufe Wüstit bildete, und sich ein Großteil an Magnetit weiter in Hämatit umwandelte. Durch den Abbruch des Versuchs nach der gewünschten Oxidationszeit lief die Reaktion nicht bis zum Ende ab. Pseudobrookit und Rutil hatten sich bereits in der Vorstudie gebildet, nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen lagen sie weiterhin vor (10 Gew.-% Pseudobrookit und 5 Gew.-% Rutil). Der Pseudobrookitgehalt nahm bis zum Erreichen von 5,0 Red.-Ox.-Zyklen

bis auf 30 Gew.-% zu. Rutil hatte bei einem Red.-Ox.-Zyklus mit 16 Gew.-% ein Maximum, der Gehalt nahm indes bei 5,0 Red.-Ox.-Zyklen wieder auf 5 Gew.-% ab. Nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen war kein Pseudobrookit mehr messbar, nur noch Rutil mit 10 Gew.-% als titanhaltiges Mineral, was den Schluss zulässt, dass Pseudobrookit bei der Reduktion Eisen freigibt, welches in die Reaktionen von Hämatit, über Magnetit, Wüstit zum elementaren Eisen eingebunden wird. Rutil bleibt als titanhaltige Mineralphase als Endprodukt der Reduktion übrig, wird aber zu einem großen Teil in die Reaktion zu Pseudobrookit wieder mit einbezogen. Rutil ist demnach in der vorliegenden Probe durchaus eine CLC-aktive Komponente.

Die in Rückstreuелеktronenbildern markierten EDS-Messpunkte (s. Kap. 8.3.5.1) zeigten für die Proben Nr. 1 bis 4 Materialveränderungen einerseits im Rückstreuелеktronenbild und andererseits anhand der Messpunkte. Die Besonderheit dieser Probe ist ein sich durch CLC entwickelnder Schalenbau, den alle vier Rückstreuелеktronenbilder belegen. Dieser wurde in Kapitel 8.3.5.1 mit Unterstützung der vier WDS-Elementverteilungskarten (s. Abb. 8-26 1 bis 4) bildlich dargestellt, so bildet sich in jeder im Rückstreuелеktronenbild erkennbaren Schale eine Veränderung in der Elementkonzentration ab. Die WDS-Elementverteilungskarten belegten die obige These der Mineralverteilung innerhalb der erkennbaren Schalen, so zeigte sich ein dahingehender Materialtransport mittels Diffusion, ohne dass Schmelzbildung auftrat (vgl. Abb. 7-8), dass sich bei Reduktion, beginnend bereits bei 0,5 Red.-Ox.-Zyklen im Kernbereich Titan anreicherte, im Krustenbereich hingegen bevorzugt Eisen.

Die Untersuchung der Streupräparate mittels Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Kap. 8.3.4.1) belegte, dass sich nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen maßgeblich CLC-aktive Komponenten wie Eisen, Hämatit und Pseudobrookit an der Oberfläche gebildet haben. Nach einem Red.-Ox.-Zyklus war das Eisen weiter in Richtung Kruste gewandert, in der kaum mehr Titan zu messen war. Die Mikro-Raman-Spektroskopie identifizierte neben Magnetit und Pseudobrookit als Hauptphase Hämatit. Gleichwohl lag im Kern weiterhin ein vergleichsweise hoher Fe-Gehalt vor. Titan sammelte sich bevorzugt im Bereich zwischen Kern und Kruste. Der nach 5,0 Red.-Ox.-Zyklen vorliegende Schalenbau zeigte eine Kruste – die Mikro-Raman-Spektroskopie zeigte eine mit der vorigen Probe identische Mineralzusammensetzung der Oberfläche – und Bereiche im Kern mit hohen Fe-Gehalten. Dazwischen haben sich Fe- und Ti-reiche Schichten ausgebildet, die sich abwechseln und auf eine Fe-reiche stets eine Ti-reiche Schale folgt. Nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen zeigte sich eine Hülle, die partiell sehr hohe Fe-Gehalte, wie sie sich bereits bei Probe Nr. 1 andeutete, hier hingegen neu geformte Körner umgebend, die keinen Schalenbau mehr aufwiesen und aus Rutil und Wüstit bestanden. Die Mikro-Raman-Spektroskopie zeigte an der Oberfläche das Vorliegen elementaren Eisens. Durch die Ausbildung dieser sich partiell vom Kern lösenden Fe-reichen Schicht

war das Kriterium der guten Abriebfestigkeit (7) mglw. im Kraftwerk nicht mehr zwangsläufig erfüllt. In Kapitel 8.3.3.1 zeigten die Rückstreuелеlektronenbilder der Streupräparate (s. Abb. 8-13) hingegen keine Ablösung dieser Schicht, wenngleich bei einem Streupräparat an einem Korn der betreffenden Abbildung nach 5,0 Red.-Ox.-Zyklen eine Hüllenabplatzung zu erkennen war. Diese wiederum ermöglicht den Blick auf die dem Kern zugewandte Seite, welche hochporös ist.

Zusammengefasst bedeutet dies, dass sich mit einer zunehmenden Zahl an Red.-Ox.-Zyklen um einen Ti-reichen, weniger CLC-aktiven Kern, eine CLC-aktivere Fe-reiche Schale bildet, die CLC über viele Red.-Ox.-Zyklen hinweg ermöglicht.

Die weiteren Rohproben dieser Klasse enthalten nach der XRD (s. Tab. 0-5) sehr viel Magnetit (78 bis 93 Gew.-%), **Magnetiterz, Thàch Khê (SGA)** darüber hinaus 16 Gew.-% Dolomit, **Magnetiterz, Afrika (DH)** 7 Gew.-% Quarz (korrigiert), wie auch **Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK)** mit 7 Gew.-% Quarz (korrigiert), zudem 7 Gew.-% Hämatit. Bei diesen drei Proben zeigte sich eine große Ähnlichkeit hinsichtlich der bei Reduktion und Oxidation ablaufenden Reaktionen. Bei keiner der aufbereiteten Rohproben lag der ermittelte Mineralbestand (s. Kap. 6.7) nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen noch unverändert vor (s. Kap. 8.3.2), was analog für die Vorstudie zutrif (s. Kap. 7.2.2). Abbildung 8-48 zeigt das Phasendiagramm von Eisen-Sauerstoff im Temperaturbereich der Hauptstudie. Bei einer Reduktion der Probe bewegen sich die O₂-Gehalte in niedrigere Bereiche bis zum Erreichen von Wüstit und schließlich elementarem Eisens. Abbildung 7-6 stellt dies dar, ebenso auch die Richtung der Abfolge der Oxidationsreaktionen vom elementarem Eisen, über Wüstit, Magnetit zu Hämatit. Bei sehr lang gewählter Reduktion ist die Bildung von Cohenit und schließlich Graphit als Abscheidung von Kohlenstoff aus der Gasphase (Brenngas) nachgewiesen, wie bereits bei **Magnetiterz, Maphopha (RSA)**, bis zur Cohenitbildung beobachtet.

Nach einer Reduktion als letzter Phase eines Red.-Ox.-Zyklus zeigten sich bei allen Versuchen mit **Magnetiterz, Thàch Khê (SGA)** sehr viel elementares Eisen (29 Gew.-% (s. Probe Nr. 3) und 38 Gew.-% (s. Probe Nr. 6)) und Wüstit (28 Gew.-% (s. Probe Nr. 3) und 54 Gew.-% (s. Probe Nr. 6)). Nach einer Oxidation als letzter Phase eines Red.-Ox.-Zyklus lag auch hier in der Hauptmasse Hämatit (64 Gew.-% bei Probe Nr. 1, 68 Gew.-% bei Probe Nr. 4 und 82 Gew.-% bei Probe Nr. 5)) vor. Magnetit konnte mit zunehmender Anzahl der Red.-Ox.-Zyklen auch weiterhin gemessen werden, jedoch mit abnehmender Tendenz (mit 33 Gew.-% noch relativ viel nach 0,0 Red.-Ox.-Zyklen, 29 Gew.-% nach einem Red.-Ox.-Zyklus und nur noch 16 Gew.-% nach 5,0 Red.-Ox.-Zyklen). Dolomit war bereits beim Aufheizen zerfallen. Der mittels RIR-Methode berechnete Gehalt an dessen Zerfallsprodukten verwundert. Obgleich in der WDS-Elementverteilungskarte an

einer Stelle ein Bereich erhöhter Ca-Konzentration feststellbar (s. Abb. 8-32 4) ist, bleiben die Periklasgehalte zwischen 2 und 8 Gew.-% und kein nachweisbares Calciumoxid bei 16 Gew.-% Dolomit in der aufbereiteten Rohprobe hinter den Erwartungen zurück. Nach 1,0 und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen konnte indes mittels EDS Magnesioferrit (MgFe_2O_4), eines der Endglieder der Mischkristallreihe mit Magnetit, nachgewiesen werden (vgl. Kap. 8.3.5.28.3.5.2 oben). Der Mg-Gehalt könnte aus dem Dolomit stammen.

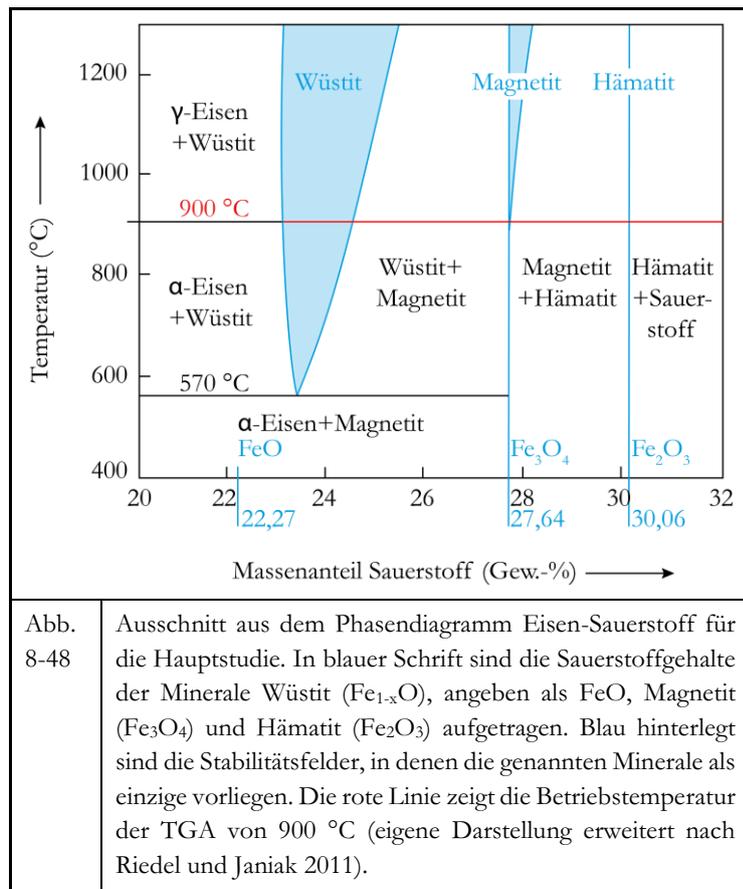
Nach einer Reduktion als letzter Phase eines Red.-Ox.-Zyklus zeigte sich bei allen Versuchen mit **Magnetiterz, Afrika (DH)**, analog **Magnetiterz, Thạch Khê (SGA)**, Wüstit, hier hingegen mit 56 Gew.-% nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen und 83 Gew.-% nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen und nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen zudem 12 Gew.-% elementares Eisen. Magnetit war in allen Proben mit abnehmender Tendenz von 93 Gew.-% bei der aufbereiteten Rohprobe (s. Probe Nr. 0) bis zur Probe Nr. 6 nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen messbar, mit längerer Oxidationsdauer fand eine Umwandlung in Hämatit statt (s. Probe Nr. 5).

Der Mineralbestand und die ablaufenden Reaktionen entsprachen bei **Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK)** weitestgehend den bei **Magnetiterz, Thạch Khê (SGA)** und **Magnetiterz, Afrika (DH)** bereits besprochenen. Die Reaktionen verliefen hier hingegen deutlich langsamer, so lag bspw. nach einem Red.-Ox.-Zyklus mit 45 Gew.-% nur geringfügig weniger Magnetit als Hämatit mit 46 Gew.-% vor. Nach 5,0 Red.-Ox.-Zyklen dominierte Hämatit mit 58 Gew.-% hingegen deutlich vor Magnetit (35 Gew.-%). Bei einer Oxidation wäre analog den zuvor besprochenen Proben hingegen ein signifikant höherer Hämatitgehalt zu erwarten gewesen. Das Thermogramm des Versuchs mit 5,0 Red.-Ox.-Zyklen (s. Abb. 8-3) zeigt anhand der geringen Steilheit des Masseverlaufs und das Nichterreichen der in anderen Proben beobachteten sprunghaften Beschleunigung der Reduktionsreaktion, dass bei der Zuführung von Brenngas die Reduktion von Wüstit zu Eisen noch nicht eingesetzt hat.

Es bildet sich folglich bei der ersten Oxidation aus Magnetit durch den Einbau von Sauerstoff aus der die Probe umgebenden Luftatmosphäre ins Kristallgitter des Probenmaterials die Mineralphase Hämatit aus. Bei der darauffolgenden Reduktion findet eine Abgabe von Sauerstoff und die damit verbundene Umwandlung von Hämatit in Magnetit, über Wüstit zum elementaren Eisen statt. Bei Vorliegen von Eisen und fortgesetzter Reduktion, kann der aus dem Brenngas stammende Kohlenstoff mit diesem Eisen zu Cohenit reagieren. Bei sehr langer Reduktion können zudem Varietäten des Kohlenstoffs, wie bspw. Graphit, als Abscheidung aus der Gasphase auf den Körnern entstehen. Dies ließ sich bspw. bei Probe Nr. 2 bei **Magnetiterz, Thạch Khê (SGA)** mit einem mittels der XRD bestimmten Graphitgehalt von 32 Gew.-% beobachten. Es ist anzumerken, dass

dieser Gehalt durch Mikroabsorbtionseffekte ggü. hochabsorbierenden Mineralphasen überbetont wird. Bei der darauffolgenden Oxidation bildete sich zuerst Magnetit und dann erst Hämatit. In Proben, in denen Quarz nachgewiesen werden konnte, blieb dessen Gehalt weitestgehend konstant. Reaktionen mit Quarz konnten somit nicht festgestellt werden.

Die Reaktivität der Proben ließ sich somit nicht nur aus den Thermogrammen ableiten, sondern auch anhand der XRD-Daten. Die Reaktivität zeigte sich somit auch darin, wie lange es dauerte, bis sich während der Reduktionsphase Kristalle bildeten, die Eisen und Kohlenstoff enthielten.



Die in den Rückstreuelektronenbildern von **Magnetiterz, Thàch Khê (SGA)** markierten EDS-Messpunkte (s. Kap. 8.3.5.2) zeigten für die Proben Nr. 1 bis 6 die oben beschriebenen Materialveränderungen einerseits im Rückstreuelektronenbild und andererseits in den Messpunkten. Im Gegensatz zur Probe **Magnetiterz, Maphopha (RSA)** war bei diesen Proben kein vergleichbarer Schalenbau erkennbar, was auch die WDS-Elementverteilungskarten (s. Abb. 8-28) in Kapitel 8.3.5.3 darstellen. Die WDS-Elementverteilungskarten zeigten hingegen einen deutlichen Anstieg des Fe-Gehalts am

Kornrand und porenumgebend, auch im Korninneren bei Reduktion. Dies ließ sich mit den EDS-Punktmessungen bestätigen. Die Untersuchung der Streupräparate mittels Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Kap. 8.3.4.1) zeigte bei den Proben Nr. 2 und 3 nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen maßgeblich Kohlenstoff, nach längerer Reduktion bei Probe Nr. 2 als Graphit, bei kürzerer Reduktion (Probe Nr. 3) in amorpher Form. Bei letztgenannter Probe konnten Eisen und Magnetit an einigen Stellen bestimmt werden. Nach Oxidation (Proben Nr. 4 und 5) war in der Hauptphase Hämatit messbar, bei Probe Nr. 5 Magnetit. Nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen dominierte Wüstit. Eisen war nachweisbar. Bemerkenswert ist, dass hier nach 5,0 Red.-Ox.-Zyklen (s. Abb. 8-14 5) einige Körner im Streupräparat Strukturen zeigen, die mglw. durch eine Entmischung des Materials verursacht wurden.

Die Rückstreuелеktronenbilder von **Magnetiterz, Afrika (DH)** und auch die WDS-Elementverteilungskarten (s. Abb. 8-28) (s. Kap. 8.3.5.3) zeigten auch bei dieser Probe keinen Schalenbau, wie er bei **Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK)** ebenso nicht zu erkennen war. Die Untersuchung der Streupräparate mittels Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Kap. 8.3.4.1) belegte in den Proben Nr. 2 und 6, dass nach der Reduktion eine Oberfläche aus Wüstit, bei den zuletzt oxidierten Proben Nr. 3 und 4 eine Hämatitoberfläche vorliegt. Dies deckte sich mit den zuvor formulierten Beobachtungen.

Verglichen auch mit der zuvor behandelten **Probe Magnetiterz, Maphopha (RSA)** zeigte sich weder bei **Magnetiterz, Thách Khê (SGA)**, **Magnetiterz, Afrika (DH)** noch **Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK)** eine sich vom Korn lösende Schicht, weswegen das Kriterium der guten Abriebfestigkeit (7) mglw. im Kraftwerk nicht erfüllt wäre. In Kapitel 8.3.3 zeigten die Rückstreuелеktronenbilder der Streupräparate (s. Abb. 8-14, Abb. 8-15 und Abb. 8-16) formstabil erscheinende Körner. Ob und in welchem Maß die sich im Kerninneren zunehmend gebildeten Hohlräume (s. Abb. 8-27, Abb. 8-29 und Abb. 8-31) Einfluss auf die Stabilität der Körner haben, konnte nicht ermittelt werden.

Auch die Proben aus der Klasse der Hämatit-dominierten Eisenerze, die in der Rohprobe zwischen 81 und 98 Gew.-% Hämatit und mit Werten zwischen 2 (korrigiert) und 6 Gew.-% sehr geringe Quarzgehalte (**Hämatiterz, Baffinland (SGA)**, **Hämatiterz, Sishen (TK)** und **Hämatiterz, Norwegen (DH)**) aufwiesen, teilweise auch zusätzlich mit Werten von 2 Gew.-% sehr wenig Calcit (**MIOX ME400, Waldenstein (KMI)**) oder mit 10 Gew.-% relativ viel Calcit und mit 2 Gew.-% sehr wenig Dolomit (**Roter Glaskopf, Toulkine (IMI)**) enthielten, zeigten eine große Ähnlichkeit bei den ablaufenden Reaktionen untereinander, wie auch mit den folgenden zwei Proben aus der Klasse der Nebengestein-dominierten Eisenerze: Die Rohprobe von **Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA)** wies mit 43 Gew.-% sehr viel Quarz (korrigiert), mit 38 Gew.-% relativ wenig Magnetit und mit 19 Gew.-% ebenso wenig Hämatit auf. Die aufbereitete Rohprobe von **Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA)** hingegen zeigte mit 13 Gew.-% relativ viel Calcit, zudem Gehalte von 20 Gew.-% Quarz (korrigiert), 11 Gew.-% Siderit und mit 49 Gew.-% einen relativ hohen Goethitgehalt.

Anzumerken ist, dass sich der Mineralbestand des aufbereiteten Rohmaterials (s. Kap. 6.7) durch das Erhitzen, sowohl in der Vorstudie (s. Kap. 7.2.2) als auch nach 0,0 Red.-Ox.-Zyklen (s. Kap. 8.3.2) größtenteils nicht verändert hat (s. Tab. 0-5). Die Ausnahme bildeten die Proben **Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA)** und **Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA)**. Bei ersterer fand eine Umwandlung von Magnetit in Hämatit durch den Einbau von Sauerstoff aus der die

Probe umgebenden Luftatmosphäre ins Kristallgitter des Probenmaterials statt, bei letzterer eine Entwässerung des Goethits und folglich die Bildung von Hämatit. Bei der darauffolgenden Reduktion findet eine Abgabe von Sauerstoff und die damit verbundene Umwandlung von Hämatit in Magnetit, über Wüstit zum elementaren Eisen statt. Die ablaufenden Reaktionen entsprachen damit teilweise den bei den Proben **Magnetiterz, Thach Khê (SGA)**, **Magnetiterz, Afrika (DH)** und **Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK)** beobachteten. Der Unterschied lag im Fehlen von Magnetit im Rohmaterial, mit Ausnahme der Probe **Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA)**. Es zeigte sich, dass bei vielen zu dieser Gruppe gerechneten Proben im Röntgenpulverdiffraktogramm bei Reduktion die Umwandlung von Hämatit in Wüstit oder Eisen bereits vor Beendigung der Messung in der TGA abgeschlossen war, so dass Magnetit im Röntgenpulverdiffraktogramm nicht mehr ermittelt werden konnte. Dies war bspw. bei den Proben Nr. 3, 4 und 7 bei **MIOX ME400, Waldenstein (KMI)** der Fall. Anhand von Probe Nr. 3 ließ sich auch für diese Proben zeigen, dass bei Vorliegen elementaren Eisens und Fortsetzung der Reduktion, Eisen zu Cohenit reagiert. Die Abscheidung aus der Gasphase war ebenfalls möglich, wie untenstehend belegt wird. Bei der darauffolgenden Oxidation bildete sich zunächst Magnetit und dann erst Hämatit. Probe Nr. 5 bei **MIOX ME400, Waldenstein (KMI)** verifiziert dies. Reaktionen mit Quarz waren lediglich bei der Probe **Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA)** nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen erkennbar, wie die Bildung von Fayalit belegt (s. u.).

Für die Probe Hämatiterz, Baffinland (SGA) verdeutlichten die vier WDS-Elementverteilungskarten (s. Abb. 8-34 3 bis 6, Kap. 8.3.5.5) die Erhöhung des Fe-Gehalts an Kornoberflächen und Poren, auch im Korninneren, bei einer Reduktion der Probe, die besonders bei Probe Nr. 3 im Röntgenpulverdiffraktogramm viel bis sehr viel Eisen zeigte. Die in Rückstreuелеktronenbildern markierten EDS-Messpunkte (s. Kap. 8.3.5.5) zeigten für die Proben Nr. 1 bis 6 diese Materialveränderungen. **Hämatiterz, Sishen (TK)** zeigte bei den Proben Nr. 2 und 3 bei den EDS-Messpunkten an den Kornrändern, aber auch im Kern, elementares Eisen (s. Kap. 8.3.5.6). In Kapitel 8.3.5.6 verdeutlichten die zwei WDS-Elementverteilungskarten (s. Abb. 8-36 4 und 5), dass nach einer Oxidation der Probe, diese vollständig in Hämatit umgewandelt wurde und enthaltene Quarzkörner vollständig von Hämatit umgeben sind. Die Probe **Roter Glaskopf, Toulkine (IMI)** zeigte für die Proben Nr. 1 bis 4 Materialveränderungen im Rückstreuелеktronenbild und anhand der EDS-Messpunkte (s. Kap. 8.3.5.7). So war bei der Probe Nr. 1 elementares Eisen messbar. In Kapitel 8.3.5.7 zeigte dies die WDS-Elementverteilungskarte in Abb. 8-38 1, die stark eisenhaltige Bereiche mit Poren abbildete. In Probe Nr. 4 war Eisen (6 Gew.-%) zwar mit der XRD messbar, hingegen nicht klar mittels WDS erkennbar. Die Untersuchung der Streupräparate mit der Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Kap. 8.3.4.2) belegte hingegen, dass Eisen an der Oberfläche von Probe

Nr. 4 vorhanden ist. Bei der Probe **MIOX ME400, Waldenstein (KMI)** zeigten die in Rückstreu-elektronenbildern markierten EDS-Messpunkte (s. Kap. 8.3.5.8) für die Proben Nr. 1 bis 7 Mate-rialveränderungen im Rückstreu-elektronenbild und anhand der Messpunkte. Die WDS-Element-verteilkarte in Abb. 8-38 4 ließ für Probe Nr. 4 deutlich eine sehr Fe-reiche Oberfläche erken-nen, für welche die Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Kap. 8.3.4.2) Graphen nachweisen konnte. Bei **Hämatiterz, Norwegen (DH)** Probe Nr. 6 konnte mittels Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Kap. 8.3.4.2) anstatt Wüstit hingegen Magnetit an der Oberfläche gemessen werden, was belegt, dass an der Oberfläche auch dünne Grenzschichten vorhanden sein können, die im Kontakt mit der At-mosphäre in der TGA stehen. Diese waren in Abb. 8-42 6 nicht zu erkennen. Die WDS-Element-verteilkarten (s. Abb. 8-44) von **Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA)** zeigten die zuneh-mende Einbindung von Quarz in das Gefüge, so waren nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen alle Körner mit Eisen umhüllt. Eine Reaktion von Eisen und Quarz führte hier zur Bildung von Fayalit. Dies ließ sich durch die EDS-Punktmessung bei Messpunkt 2 von Probe Nr. 4 erkennen. Die Probe **Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA)** zeigte im Rückstreu-elektronenbild nach 5,0 Red.-Ox.-Zyklen eine Anreicherung von Hämatit an der Oberfläche, die sich partiell von einem Fe-ärmeren Kern trennte (s. Kap. 8.3.5.11).

Die Frage nach der Erfüllung des Kriteriums der guten Abriebfestigkeit (7) der Proben im Kraft-werk ließ sich auch für diese Probengruppe nicht vollständig klären, so sind bei **Hämatiterz, Baf-finland (SGA)** Hüllenbruchstücke im Rückstreu-elektronenbild abgebildet. In Kapitel 8.3.3 zeigten die Rückstreu-elektronenbilder der Streupräparate (s. Abb. 8-17) dennoch formstabil erscheinende Körner. Ob die sich im Kerninneren zunehmend gebildeten Hohlräume (s. Abb. 8-33), die bereits nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen vorliegen konnten, Einfluss auf die Stabilität der Körner haben, konnte auch hier nicht ermittelt werden. In Abb. 8-33 6 zeigte sich bspw. ein weitestgehend nur noch aus einer Hülle bestehendes Korn. Formstabile Körner waren auch bei den Proben **Hämatiterz, Sis-hen (TK)** (s. Abb. 8-18), **Roter Glaskopf, Toulkine (IMI)** (s. Abb. 8-19), **MIOX ME400, Wal-denstein (KMI)** (s. Abb. 8-20), **Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA)** (s. Abb. 8-22) und **Oolithi-sches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA)** (s. Abb. 8-23) zu erkennen. Die oben beschriebenen Hül-lenbruchstücke zeigten sich auch bei allen anderen Proben. Hohlräume im Korninneren waren in unterschiedlicher Intensität vorhanden. So zeigte **Hämatiterz, Sishen (TK)** nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen vereinzelte, nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen hingegen deutlich mehr dieser Hohlräume (s. Abb. 8-35). Auch die Probe **Roter Glaskopf, Toulkine (IMI)** zeigte bereits nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen Hohlräume, die jedoch nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen, verglichen mit anderen Proben dieser Arbeit, nicht besonders stark ausgeprägt waren (s. Abb. 8-37). **MIOX ME400, Waldenstein (KMI)** zeigte ebenso nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen Hohlräume, bei 14,5 Red.-Ox.-Zyklen hingegen, verglichen mit

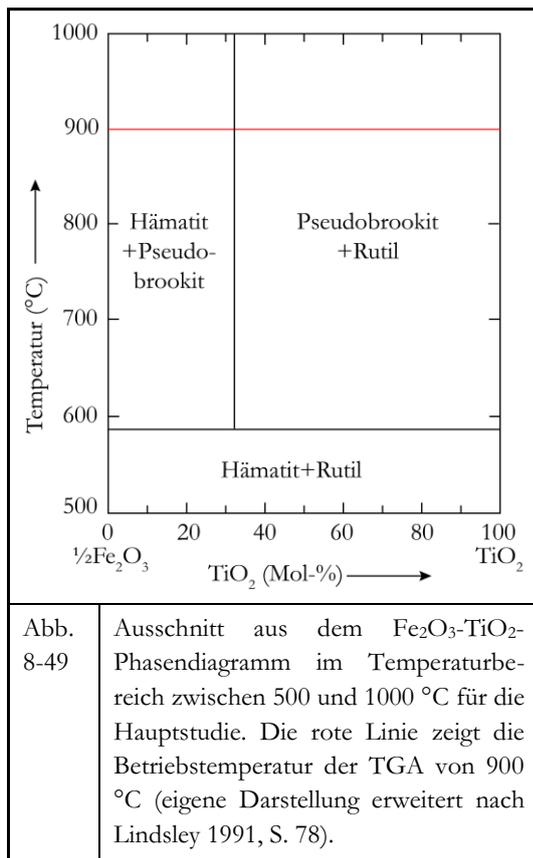
den anderen Proben, besonders große (s. Abb. 8-39). **Hämatiterz, Norwegen (DH)** wies nach 5,0 Red.-Ox.-Zyklen Körner auf, die teilweise nur noch aus einer Hüllschicht mit geringer Innenraumfüllung bestanden (s. Abb. 8-41). Dies könnte sich negativ auf die Verwendung im Kraftwerk auswirken. Auch **Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA)** zeigte große Hohlräume (s. Abb. 8-43). Die Probe **Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA)** wies nach 5,0 Red.-Ox.-Zyklen unter der Hülle einen Hohlraum auf, der sich teilweise vollständig von dem darunterliegenden Korn getrennt hatte (s. Abb. 8-45).

Ilmeniterz, Capel (IFK) aus der Klasse der Ilmenit-dominierten Eisenerze, das in der aufbereiteten Rohprobe 87 Gew.-% Ilmenit, 7 Gew.-% Rutil und 6 Gew.-% Hämatit aufwies (s. Kap. 6.7), zeigte wiederum andere Reaktionen als die zuvor besprochenen Proben auf, die aber aufgrund des Ti-Gehalts gewisse Parallelen zur Probe **Magnetiterz, Maphopha (RSA)** zu ziehen erlaubten.

Der in der aufbereiteten Rohprobe ermittelte Mineralbestand lag bereits nach 0,0 Red.-Ox.-Zyklen nicht mehr vor (s. Kap. 8.3.2). Es fällt hingegen auf, dass nach 0,0 Red.-Ox.-Zyklen als Produkte des schnellstmöglichen Erhitzens von Ilmenit und Rutil mit der verwendeten Thermowaage auf 900 °C unter Luftatmosphäre, im Unterschied zur Vorstudie (s. Kap. 7.2.2), Magnetit nachgewiesen werden kann. Nach Gupta et al. 1989 (s. Kap. 7.3.4) sollte Ilmenit in Hämatit und Rutil zerfallen sein, um schließlich bei 900 °C Pseudobrookit zu bilden. Nach dem Fe_2O_3 - TiO_2 -Phasendiagramm (s. Abb. 8-49) können Hämatit und Rutil zusammen auftreten, bevor sie ab einer Temperatur von ca. 590 °C zu Hämatit und Pseudobrookit, bzw. bei TiO_2 -Gehalten über ca. 32 Mol-%, zu Pseudobrookit und Rutil reagieren. Das Vorkommen von Magnetit kann folglich in der Zusammenschau mit den titanhaltigen Mineralphasen nicht erklärt werden, gleichwohl bildete sich Pseudobrookit aus Rutil und Hämatit, mglw. auch aus Magnetit. Es liegt daher nahe, dass es eine örtliche Trennung zwischen dem Magnetit und den titanhaltigen Mineralphasen geben muss. Der ermittelte Quarzgehalt (4 bis 8 Gew.-%) lässt nicht aus der Zusammensetzung der aufbereiteten Rohprobe begründen. Möglich wäre eine Kontamination der Probe durch ein Bruchstück der löffelartigen Probenaufnahme aus SiO_2 -Glas, welche mit zunehmender Benutzung auskristallisiert. Dagegen spricht, dass keine nicht erklärbare Gewichtszunahme der Probe stattgefunden hatte.

Nach einer Reduktion als letzter Phase eines Red.-Ox.-Zyklus zeigte sich bei allen Versuchen, mit Ausnahme der Probe Nr. 2 nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen und relativ kurzer Reduktionsdauer, elementares Eisen in Konzentrationen zwischen 8 Gew.-% und 35 Gew.-%. Nach längerer gewählter Reduktionsdauer konnte an den Kornoberflächen zudem Graphit abgeschieden werden. Diese Graphitgehalte liegen zwischen 13 und 37 Gew.-% und traten bei Probe Nr. 3 nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen mit 21 Gew.-%, bei Probe Nr. 5 nach 2,5 Red.-Ox.-Zyklen mit 37 Gew.-% und bei Probe Nr. 8 nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mit 13 Gew.-% auf. Auch traten bei den drei oben benannten

Probennummern (3, 5 und 8) Reaktionen zwischen Eisen und Kohlenstoff auf; so bildete sich bei lang gewählter Reduktionsdauer Cohenit in Konzentrationen zwischen 23 und 38 Gew.-%. Der aus dem Brenngas in fester Form gebundene Kohlenstoff ging bei anschließender Oxidation wieder in die Gasphase über, wie auch Graphit und der Kohlenstoffanteil des Cohenits. Titanoxid konnte bei Probe Nr. 4 nach einem Red.-Ox.-Zyklus mit 10 Gew.-%, bei Probe Nr. 5 nach 2,5 Red.-Ox.-Zyklen mit 7 Gew.-% und bei Probe Nr. 8 nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mit 12 Gew.-% nachgewiesen werden. Dessen Bildung ist folglich nicht einer reduzierenden oder oxidierenden Ofenatmosphäre zuzuordnen. Titanoxid kann entweder durch die Reaktion von metallischem Titan mit TiO_2 bei Temperaturen von 1600 °C oder bei 800 °C bei der Reaktion von TiO_2 mit Kohlenmonoxid gebildet werden (s. Meyer 2012, S. 300). Nachdem ein Anteil des Brenngases (CH_4) mit Sauerstoff zu Kohlenmonoxid unter Vorhandensein von Rutil reagiert, kann die zweitgenannte Reaktion zur Bildung von Titanoxid ablaufen (s. Tab. 3-2).



Die Bildung von Hämatit ist indes einer oxidierenden Ofenatmosphäre zuzuordnen und kann nach einer Oxidation als letzter Phase eines Red.-Ox.-Zyklus in allen Fällen nachgewiesen werden. Die Konzentrationen liegen für Hämatit zwischen 18 Gew.-% nach 0,0 Red.-Ox.-Zyklen, sich steigend über 25 Gew.-% nach einem Red.-Ox.-Zyklus auf 35 bzw. 36 Gew.-% nach 5,0 Red.-Ox.-Zyklen. Hämatit kann im Dickschliff als eine Ti-reiche Partikel (bspw. aus Pseudobrookit und Rutil) vollständig umhüllende Schicht, bzw. Schale, nachgewiesen werden (s. Kap. 8.3.5.12). Die Pseudobrookitgehalte waren besonders nach Oxidationen als letzter Phase des Red.-Ox.-Zyklus am höchsten (20 bis 35 Gew.-%) und nach Reduktionen besonders gering (15 Gew.-% bei Probe Nr. 2 und 13 Gew.-% bei Probe Nr. 3) und im letzten Fall bei 2,5

und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen nicht mehr nachweisbar. Es wurde beobachtet, dass Pseudobrookit, wie auch alle anderen titanhaltigen Mineralphasen, nach den ersten Red.-Ox.-Zyklen nicht mehr an den Probenoberflächen auftreten. Diese sind den eisenhaltigen vorbehalten. Es findet somit eine Konzentration der titanhaltigen Phasen im Kornzentrum statt, wohingegen sich die Fe-haltigen am Kornrand sammeln. Dies belegt die Vermutung, dass Magnetit örtlich getrennt von Pseudobrookit vorkommt (s. o.). Ein Aufschmelzen konnte auch hier nicht beobachtet werden. Die Untersuchung

der Streupräparate mittels Mikro-Raman-Spektroskopie (s. Kap. 8.3.4.4) zeigte bei einer Oxidation als letztem Schritt eines Red.-Ox.-Zyklus an der Oberfläche immer Hämatit, teilweise auch Magnetit, der im XRD nicht nachweisbar gewesen war. Nach Reduktionen zeigte sich Magnetit, sollte die Oberfläche nicht von Kohlenstoff bedeckt sein, bei Probe Nr. 2 auch Eisen, Hämatit und Ilmenit. Damit zeigte sich, dass auch bei Ilmenit-dominierten Eisenerzen das enthaltene Eisen maßgeblich für die Reaktionen mit Brenngas und Luft verantwortlich ist, gleichwohl laufen in den Ti-reichen Mineralphasen unter den Umhüllungen Reaktionen ab, in Abhängigkeit von der Ofenatmosphäre. Rutil ist, analog der Probe **Magnetiterz, Maphopha (RSA)**, folglich auch in dieser Probe keine CLC-inaktive Komponente. Bei der Untersuchung mittels bildgebender Verfahren fiel in den Proben Nr. 3 und 5 ein Mitglied der Ilmenit (FeTiO_3)-Pyrophanit (MnTiO_3)-Mischkristallreihe auf, das nach Versuchen mit 0,5 bzw. 2,5 Red.-Ox.-Zyklen auftrat. Folglich reichert sich das enthaltene Mangan in diesen Verbindungen an.

Die Mineralphase Wüstit, welche mit einem Fe-Gehalt von 22,27 Gew.-% zwischen Magnetit und elementarem Eisen angesiedelt ist, kann nicht nachgewiesen werden. Ob bei der Reduktion von Hämatit oder der Oxidation von Eisen folglich Wüstit gebildet wird, lässt sich hier im Experiment nicht bestätigen. Der im Thermogramm ab der dritten Reduktion in zwei Phasen mit unterschiedlicher Steigung ablaufende Masseverlust kann daher nicht lückenlos gedeutet werden (s. Abb. 8-12). Ob Hämatit zu Magnetit, über Wüstit zum elementaren Eisen reduziert wird, ist fraglich, da nach 2,5 Red.-Ox.-Zyklen Magnetit neben elementarem Eisen und Cohenit nachgewiesen werden konnte. Die widersprüche den Erkenntnissen aus Abbildung 7-8, nach welcher die angeführten Reaktionen ablaufen müssten.

Das Kriterium der guten Abriebfestigkeit (7) im Kraftwerk könnte auch hier mglw. nicht erfüllt sein, da sich die Fe-reiche Hülle vom Fe-ärmeren, dafür Ti-reichen Kern, lösen konnte (s. Abb. 8-46 8). In Kapitel 8.3.3.12 zeigten die Rückstreuelektronenbilder der Streupräparate (s. Abb. 8-24) dennoch formstabil erscheinende Körner, teilweise aber auch mit abgeplatzter Hülle.

9 Ergebnisse der Vergleichsstudie unter Kraftwerksbedingungen

Die Probe MIOX ME400, Waldenstein (KMI), die ihre Eignung für CLC in der Hauptstudie bewiesen hatte, wurde, wie von KMI angeliefert, unaufbereitet im Versuchskraftwerk des IFK realen CLC-Bedingungen ausgesetzt und mit mineralogischen Methoden untersucht zudem mit der Rohprobe verglichen, wie in Kapitel 5.4 beschrieben. Zu den verwendeten mineralogischen Methoden der Vergleichsstudie zählen XRD, Kohlenstoff-/Wasser-Analytik, Auflicht- und Rasterelektronenmikroskopie, letztere nicht nur am Dickschliff, sondern auch am Streupräparat, EDS-Punktmessungen und WDS-Elementverteilungskarten mit der EMS.

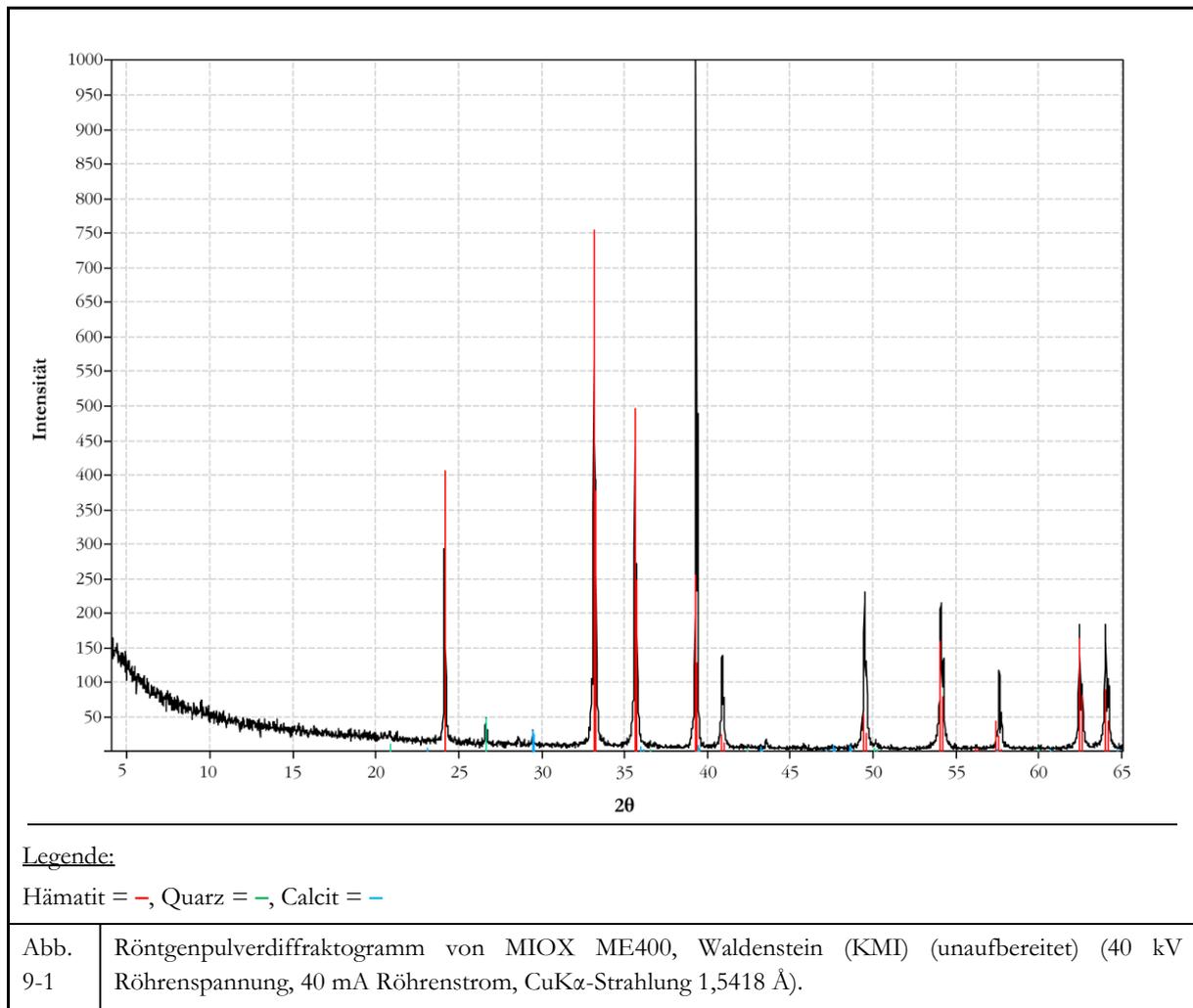
9.1 Vergleich zwischen den Mineralgehalten der reduzierten bzw. oxidierten Proben aus dem Versuchskraftwerk mit der Rohprobe mittels Röntgenpulverdiffraktometrie

Die für die Vergleichsstudie verwendete unaufbereitete Rohprobe von MIOX ME400, Waldenstein (KMI) (Probe Nr. 0) enthielt als Hauptphase Hämatit (91 Gew.-%), gefolgt von Quarz (5 Gew.-%) und Calcit (4 Gew.-%). Abb. 9-1 zeigt das dazugehörige Röntgenpulverdiffraktogramm. Der Unterschied zur aufbereiteten Rohprobe für Vor- und Hauptstudie (s. Tab. 6-7) ist mit Werten von 96 Gew.-% für Hämatit, 2 Gew.-% für Quarz und 2 Gew.-% für Calcit relativ gering.

Unter der Prämisse, dass die Materialveränderungen von MIOX ME400, Waldenstein (KMI) analog den bei der Hauptstudie beobachteten ablaufen, könnte der vorliegende Hämatit theoretisch zu elementarem Eisen reduziert werden. Calcit zerfiel zu CaO und CO₂. Dies ergäbe rechnerisch Masseanteile der enthaltenen Elemente von 63,65 Gew.-% Fe, 31,93 Gew.-% O₂, 2,34 Gew.-% Si, 1,60 Gew.-% Ca und 0,48 Gew.-% C. Unter der weiteren Voraussetzung, dass Quarz auch weiterhin vorläge, Calcium als Oxid (CaO) im System verbliebe und Kohlenstoff als CO₂, mit dem Abgasstrom aus dem System entfernt würde, ergäbe sich ein Gehalt von 63,65 Gew.-% Fe, 5,00 Gew.-% SiO₂ und 2,24 Gew.-% CaO und damit ein Gesamtgehalt von 70,89 Gew.-% an nicht weiter reduzierbaren Komponenten.

Tab. 9-2 zeigt die Ergebnisse der quantifizierten Mineralphasengehalte (RIR-Methode) der hierbei erzeugten Proben. Eine Charge Sauerstoffträger durchlief während eines ersten Versuchs durchschnittlich 7,1 (min. 4,5, max. 7,65 Red.-Ox.-Zyklen), eine weitere bei einem zweiten Versuch durchschnittlich 12,4 (min. 9,25, max. 16,9 Red.-Ox.-Zyklen) Red.-Ox.-Zyklen.

Verglichen mit der Probe vor der Einbringung ins Versuchskraftwerk zeigen sich bei beiden Versuchen deutliche Veränderungen. Endete der finale Red.-Ox.-Zyklus mit einer Oxidation (Proben Nr. 1 und 2, 6 bis 9) dominierte mit Ausnahme von Probe Nr. 9 (24 Gew.-%) weiterhin Hämatit (54 bis 72 Gew.-%). Magnetit liegt mit Gehalten von 5 bis 28 Gew.-% vor (Proben Nr. 1 und 2, 6 bis 8). Probe Nr. 9 indes zeigte keinen Magnetit. Weitere Minerale, wie Rutil, waren in allen genannten Probennummern (2 bis 10 Gew.-%), wie auch Quarz (4 bis 5 Gew.-%) und Calciumoxid (4 bis 15 Gew.-%), Calcit mit Ausnahme von Probe Nr. 6 (2 bis 36 Gew.-%) und Anhydrit nur in den Proben Nr. 8 und 9 (5 bis 12 Gew.-%) nachweisbar. Hierbei weist der Mineralbestand der Proben Nr. 1, 2, 6 bis 8, insbesondere bezogen auf Hämatit und Magnetit, große Ähnlichkeiten auf. Die Mineralgehalte von Probe Nr. 9, die dem Kerzenfilter (DIVA) entnommen wurde, weichen indes stark von allen anderen Proben ab, bei denen der finale Red.-Ox.-Zyklus mit einer Oxidation endete.



Endete der finale Red.-Ox.-Zyklus mit einer Reduktion (Proben Nr. 3 bis 5 und 10 bis 12) ergibt sich kein einheitliches Bild bei den Mineralphasengehalten. Die Messwerte von Magnetit liegen

zwar bei allen Probennummern vor Hämatit, aber mit stark unterschiedlichen Gehalten, die von 6 bis 61 Gew.-% für Magnetit bzw. 2 bis 17 Gew.-% für Hämatit reichen. Es zeigt sich aber eine Abnahme des Magnetitgehalts bei beiden Versuchen mit zunehmender Entfernung vom Reaktor vom 1. über 2. Zyklon bis hin zum Kerzenfilter. Magnetit bildet bei den Proben Nr. 3, 10 bis 12 die Hauptphase. Die Probe Nr. 4, 2. Zyklon (ELWIRA) und 5, Kerzenfilter (ELWIRA), zeigen hingegen mit 59 und 62 Gew.-% sehr hohe Calcitgehalte. Magnetit liegt mit 15 bzw. 6 Gew.-% aber weiterhin vor Hämatit mit 14 bzw. 2 Gew.-%. Pseudobrookit bei Probe Nr. 4 (4 Gew.-%), Rutil bei Proben Nr. 4, 5 und 12 (2 bis 8 Gew.-%), Quarz bei allen Probennummern (3 bis 15 Gew.-%), wie auch Calcit (5 bis 62 Gew.-%), CaO bei Proben Nr. 4, 5, 10 bis 12 (1 bis 8 Gew.-%), Anhydrit bei Proben Nr. 10 bis 12 (2 bis 22 Gew.-%), Dolomit bei Probe Nr. 5 (8 Gew.-%) und Periklas, ebenso bei Probe Nr. 5 (14 Gew.-%) sind möglich. Hierbei weist der Mineralbestand der Proben Nr. 3, 10 und 11, insbesondere bezogen auf Hämatit und Magnetit, große Ähnlichkeiten auf. Der für Magnetit und Hämatit beobachtete Unterschied der Veränderung von deren Gehalten mit zunehmender Entfernung vom Reaktor zeigt sich auch bei Rutil (Zunahme), Quarz (Abnahme) und Calcit (Zunahme). Im Falle von Anhydrit zeigt sich eine Zunahme nur beim zweiten Versuch. Verglichen mit der Probe vor der Einbringung in das Versuchskraftwerk (Probe Nr. 0) sind Minerale in den dem Versuchskraftwerk entnommenen Proben enthalten, die von diesem Ursprungsmaterial hingegen nicht abgeleitet werden können. Die genannten Mineralphasengehalte von Pseudobrookit, Rutil, Calcit, Anhydrit, Dolomit und Periklas sind weder mit der ursprünglich eingebrachten Probe noch den Bedingungen im Versuchskraftwerk in Einklang zu bringen. Calciumoxid könnte indes aus dem ursprünglich vorliegenden Calcit stammen.

		Mineralbestand		
		Kaolinit	Quarz	Calcit
Probenbezeichnung		(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)
Steinkohle, Göttelborn (IFK)		51	37	12
<u>Legende:</u>				
Kaolinit: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, Quarz: SiO_2 , Calcit: CaCO_3				
Tab. 9-1	Quantifizierte Mineralphasengehalte (RIR-Methode) der im Brennstoff-/Reduktionsreaktor verwendeten Steinkohle, Göttelborn (IFK) mittels XRD (40 kV Röhrenspannung, 40 mA Röhrenstrom, CuK_α -Strahlung 1,5418 Å).			

Nimmt man den Mineralgehalt der Steinkohle, Göttelborn (IFK) (Tab. 9-1) hinzu, die im Rohzustand sehr viel der Fremdbestandteile Kaolinit (51 Gew.-%) und Quarz (37 Gew.-%) neben einem geringen Anteil Calcit (12

Gew.-%) enthielt, so könnte dies durchaus Einfluss auf die erzeugten Proben aus MIOX ME400, Waldenstein (KMI) haben. Die Herkunft der Titanminerale (Pseudobrookit und Rutil) ist damit jedoch nicht erklärbar. Dies gilt auch für die teilweise sehr hohen Werte von Calcit, Calciumoxid,

Anhydrit, Dolomit und Periklas, zumal Calcit und Dolomit weder im Reduktions- noch im Oxidationsreaktor stabil bleiben soll.

Für die Analyse der Umwandlungen von Hämatit und Magnetit können die Werte aus Tab. 9-2 als Grundlage der Berechnungen herangezogen werden. Es zeigt sich, dass im Falle von 7,1 Red.-Ox.-Zyklen die Oxidation der Proben am Messpunkt Bettmaterial (DIVA) und die Reduktion bei 1. Zyklon (ELWIRA) am stärksten ablief, betrachtet man hierzu das Vorkommen von sauerstoffreichem Hämatit ggü. sauerstoffärmerem Magnetit. Für 12,4 Red.-Ox.-Zyklen verlief die Oxidation bei Oberer Gasverschluss (DIVA) und die Reduktion bei 1. Zyklon (ELWIRA) am stärksten. Normiert auf 100 % bedeutet dies, dass bezogen auf das Ausgangsmaterial Hämatit für CLC, ohne Betrachtung der Verunreinigungen, wie Quarz etc., nach 7,1 Red.-Ox.-Zyklen am Messpunkt Bettmaterial (DIVA) nach Oxidation 11 Gew.-% Magnetit und 89 Gew.-% Hämatit und zeitgleich am Messpunkt 1. Zyklon (ELWIRA) nach Reduktion 82 Gew.-% Magnetit und 18 Gew.-% Hämatit vorlagen. Analog gilt für 12,4 Red.-Ox.-Zyklen am Messpunkt Oberer Gasverschluss (DIVA) nach Oxidation, dass hier 19 Gew.-% Magnetit und 81 Gew.-% Hämatit und am 1. Zyklon (ELWIRA) nach Reduktion 81 Gew.-% Magnetit und 19 Gew.-% Hämatit vorlagen. Bei 7,1 Red.-Ox.-Zyklen befinden sich rechnerisch am Messpunkt Bettmaterial (DIVA) 70 Gew.-% Fe und 30 Gew.-% O₂, am Messpunkt 1. Zyklon (ELWIRA) 72 Gew.-% Fe und 28 Gew.-% O₂. Daraus ergibt sich nach Normierung auf den Fe-Gehalt, der nach Reduktion gemessen wird, eine Sauerstofftransportkapazität von ca. 2 Gew.-%. Analog liegen für 12,4 Red.-Ox.-Zyklen an den Messpunkten Oberer Gasverschluss (DIVA) 70 Gew.-% Fe und 30 Gew.-% O₂ und 1. Zyklon (ELWIRA) 72 Gew.-% Fe und 28 Gew.-% O₂ vor. Nach Normierung auf den nach der Reduktion gemessenen Fe-Gehalt ergibt sich auch hier eine Sauerstofftransportkapazität von ca. 2 Gew.-%.

Probe Nr.	Ort der Probenahme	Red.-Ox- Zyklen im Durchschn.	Finaler Red- Ox.-Zyklus endet mit	Mineralbestand												
				Magnetit (Gew.-%)	Hämatit (Gew.-%)	Pseudobrookit (Gew.-%)	Rutil (Gew.-%)	Quarz (Gew.-%)	Calcit (Gew.-%)	Calciumoxid (Gew.-%)	Anhydrit (Gew.-%)	Dolomit (Gew.-%)	Periklas (Gew.-%)			
0	-	-	-	-	96	-	-	-	2	2	-	-	-	-	-	-
1	Bettmaterial (DIVA)		Oxidation	8	65	-	10	-	5	5	7	-	-	-	-	-
2	2. Zyklon (DIVA)		Oxidation	14	54	-	3	-	5	9	15	-	-	-	-	-
3	1. Zyklon (ELWIRA)	7,1	Reduktion	59	13	-	-	-	15	14	-	-	-	-	-	-
4	2. Zyklon (ELWIRA)		Reduktion	15	14	4	2	-	5	59	1	-	-	-	-	-
5	Kerzenfilter (ELWIRA)		Reduktion	6	2	-	2	-	3	62	4	-	-	8	14	-
6	Oberer Gasverschluss (DIVA)		Oxidation	17	72	-	2	-	5	-	4	-	-	-	-	-
7	Unterer Gasverschluss (DIVA)		Oxidation	28	58	-	4	-	4	2	4	-	-	-	-	-
8	2. Zyklon (DIVA)		Oxidation	5	62	-	3	-	5	8	12	5	-	-	-	-
9	Kerzenfilter (DIVA)	12,4	Oxidation	-	24	-	8	-	5	36	15	12	-	-	-	-
10	1. Zyklon (ELWIRA)		Reduktion	61	14	-	-	-	11	5	8	2	-	-	-	-
11	2. Zyklon (ELWIRA)		Reduktion	44	17	-	-	-	7	24	2	6	-	-	-	-
12	Kerzenfilter (ELWIRA)		Reduktion	28	17	-	8	-	6	19	-	22	-	-	-	-

Legende:
Magnetit: Fe₃O₄, Hämatit: Fe₂O₃, Pseudobrookit: Fe₂TiO₅, Rutil: TiO₂, Quarz: SiO₂, Calcit: CaCO₃, Calciumoxid: CaO, Anhydrit: CaSO₄, Dolomit: CaMg(CO₃)₂, Periklas: MgO

Tab. 9-2 Quantifizierte Mineralphasenanteile (RIR-Methode) von MIOX ME400, Waldenstein (KMI)-Proben (unaufbereitet) mittels XRD (40 kV Röhrenspannung, 40 mA Röhrenstrom, CuK_α-Strahlung 1,5418 Å) aus zwei Versuchen (durchschnittliche Red.-Ox.-Zykluszahl 7,1 (Proben Nr. 1 bis 5), bzw. 12,4 (Proben Nr. 6 bis 12)) im Versuchskraftwerk des IFK. Die Probe Nr. 0 legt den Mineralbestand der Probe vor der Einbringung in das Versuchskraftwerk des IFK dar (40 kV Röhrenspannung, 40 mA Röhrenstrom, CuK_α-Strahlung 1,5418 Å). Ob der Sauerstoffträger zuletzt reduziert oder oxidiert wurde, ist der Tab. zu entnehmen. Grau hinterlegt sind Minerale, die CLC-aktive Komponenten enthalten.

9.2 Ergebnisse der Kohlenstoff-/Wasser-Analytik der Proben aus dem Versuchskraftwerk und der verwendeten Kohle

Die Kohlenstoff-/Wasser-Analytik lieferte für alle Proben aus dem Versuchskraftwerk des IFK Ergebnisse für den Kohlenstoff- und den Wassergehalt (s. Tab. 9-4). Der Kohlenstoffgehalt gibt Auskunft über den Restkoksgehalt, bzw. den Anteil an unverbrannter Steinkohle, Götteborn (IFK), in den jeweiligen Proben, gekoppelt an den Ort der Probennahme (s. Abb. 4-11) und den Massenstrom im Kraftwerk. Der Wassergehalt kann Auskunft über den Restwassergehalt der eingebrachten Minerale und der Kohle geben. Beide Werte sind nicht mittels der XRD (s. Kap. 9.1) zu erfassen, sollte der Kohlenstoff nicht kristallin und das Wasser nicht als Kristallwasser vorliegen. Die Werte aus diesem Kapitel ergänzen somit die im vorigen Kapitel ermittelte Mineralzusammensetzung.

Auch die für die Reduktion der Sauerstoffträger verwendete Steinkohle, Götteborn (IFK) wurde untersucht. Sie zeigt mit 55,8 Gew.-% einen für Steinkohle erwartbaren Kohlenstoff- jedoch auch mit 36,8 Gew.-% einen relativ hohen Wassergehalt (Tab. 9-3). Diese vervollständigen die Werte der anorganischen mittels der XRD erfassbaren Komponenten aus Tab. 9-1 (ca. 7 Gew.-%, unter Vernachlässigung des Wassergehalts von Kaolinit und des Kohlenstoffgehalts von Calcit) um den Anteil an Mazeralen, dem organischen Anteil der Kohle (vgl. Baumann und Leeder 1991).

Probenbezeichnung	Messung des Kohlenstoffgehalts				Messung des Wassergehalts		
	C (1) (Gew.-%)	C (2) (Gew.-%)	C (MW) (Gew.-%)	CO ₂ (Gew.-%)	H ₂ O (1) (Gew.-%)	H ₂ O (2) (Gew.-%)	H ₂ O (MW) (Gew.-%)
Steinkohle, Götteborn (IFK)	56,5	55,1	55,8	204,5	37,1	36,4	36,8

Tab. 9-3 Kohlenstoff-/Wasser-Analyse der im Brennstoff-/Reduktionsreaktor verwendeten Steinkohle, Götteborn (IFK). Aus zwei getrennt voneinander erhobenen Messwerten für den C-Gehalt der jeweiligen Probe C (1) und C (2) wird der Mittelwert (MW) C (MW) gebildet. C (MW) wird zudem in den CO₂-Gehalt umgerechnet. Analog verläuft die Bestimmung des Mittelwerts des Wassergehalts der Probe H₂O (MW) aus den zwei Messwerten H₂O (1) und H₂O (2).

Die C-Gehalte und auch die Wassergehalte differieren abhängig vom Ort der Probennahme deutlich. Die Kohlenstoff-/Wasserwerte liegen bei der Probe Bettmaterial (DIVA) (Probe Nr. 1), die dem Luft-/Oxidationsreaktor (DIVA) entnommen wurde, mit 0,12 Gew.-% C, bzw. 0,43 Gew.-% CO₂ und 0,16 Gew.-% H₂O sehr niedrig. Bereits im 2. Zyklon (DIVA) (Probe Nr. 2) sind beide Werte deutlich höher, was auch für Probe Nr. 8 gilt. Die Messwerte für die Probe aus dem Kerzenfilter (DIVA) (Probe Nr. 9) fallen niedriger aus: 2,85 Gew.-% C, bzw. 10,4 Gew.-% CO₂ und 0,69 Gew.-% H₂O. Im oberen Gasverschluss (DIVA) (Probe Nr. 6) liegen die Werte mit 0,06 Gew.-% C, bzw. 0,23 Gew.-% CO₂ und 0,16 Gew.-% H₂O wieder niedriger und fallen mit dem

Weitertransport des Sauerstoffträger-Restkoks-Kohlegemischs im Versuchskraftwerk weiter bis zum unteren Gasverschluss mit 0,03 Gew.-% C, bzw. 0,10 Gew.-% CO₂ und 0,12 Gew.-% H₂O.

Probe Nr.	Ort der Probennahme	Red.-Ox.-Zyklen im Durchschn.	Finaler Red.-Ox.-Zyklus endet mit	Messung des Kohlenstoffgehalts			Messung des Wassergehalts			
				C (1) (Gew.-%)	C (2) (Gew.-%)	C (MW) (Gew.-%)	CO ₂ (Gew.-%)	H ₂ O (1) (Gew.-%)	H ₂ O (2) (Gew.-%)	H ₂ O (MW) (Gew.-%)
0	–	–	–	0,06	0,07	0,06	0,23	0,12	0,16	0,14
1	Bettmaterial (DIVA)		Oxidation	0,14	0,10	0,12	0,43	0,17	0,16	0,16
2	2. Zyklon (DIVA)		Oxidation	1,39	1,66	1,53	5,59	0,66	0,62	0,64
3	1. Zyklon (ELWIRA)	7,1	Reduktion	3,51	3,67	3,59	13,2	1,00	0,90	0,95
4	2. Zyklon (ELWIRA)		Reduktion	14,4	15,1	14,8	54,0	2,05	2,07	2,06
5	Kerzenfilter (ELWIRA)		Reduktion	5,14	4,89	5,02	18,4	2,99	2,96	2,97
6	Oberer Gasverschluss (DIVA)		Oxidation	0,08	0,05	0,06	0,23	0,14	0,19	0,16
7	Unterer Gasverschluss (DIVA)		Oxidation	0,01	0,05	0,03	0,10	0,13	0,11	0,12
8	2. Zyklon (DIVA)		Oxidation	4,20	4,40	4,30	15,8	1,41	1,35	1,38
9	Kerzenfilter (DIVA)	12,4	Oxidation	2,86	2,84	2,85	10,4	0,65	0,74	0,69
10	1. Zyklon (ELWIRA)		Reduktion	2,39	2,32	2,36	8,63	0,67	0,72	0,69
11	2. Zyklon (ELWIRA)		Reduktion	12,2	12,2	12,2	44,7	1,43	1,45	1,44
12	Kerzenfilter (ELWIRA)		Reduktion	10,5	11,7	11,1	40,7	1,70	1,67	1,69

Tab. 9-4 Kohlenstoff-/Wasser-Analysen der MIOX ME400, Waldenstein (KMI)-Proben aus dem Versuchskraftwerk des IFK zur Bestimmung von Carbonat- und Restkoksgehalt. Aus zwei getrennt voneinander erhobenen Messwerten für den C-Gehalt der jeweiligen Probe C (1) und C (2) wird der Mittelwert (MW) C (MW) gebildet. C (MW) wird zudem in den CO₂-Gehalt umgerechnet. Analog verläuft die Bestimmung des Mittelwerts des Wassergehalts der Probe H₂O (MW) aus den beiden Messwerten H₂O (1) und H₂O (2). Die Probe Nr. 0 legt Kohlenstoff- und Wassergehalt der Probe vor der Einbringung in das Versuchskraftwerk des IFK dar.

Auf Seiten des Brennstoff-/Reduktionsreaktors (ELWIRA) liegen die Werte im 1. Zyklon (ELWIRA) (Proben Nr. 3 und 10) auf einem vergleichbaren Niveau: 3,59 Gew.-% C (13,2 Gew.-% CO₂) bzw. 2,36 Gew.-% C (8,63 Gew.-% CO₂) und 0,95 bzw. 0,69 Gew.-% H₂O. Die Werte steigen zum 2. Zyklon (ELWIRA) an (Probe Nr. 4 mit 14,8 Gew.-% C, bzw. 54,0 Gew.-% CO₂ und 2,06 Gew.-% H₂O und Probe Nr. 11 mit 12,2 Gew.-% C, bzw. 44,7 Gew.-% CO₂ und 1,44 Gew.-% H₂O). Die Messwerte für die im Kerzenfilter (ELWIRA) genommenen Proben differieren zwar wieder sehr stark liegen aber tendenziell unter denen des 2. Zyklons: Probe Nr. 5 5,02 Gew.-% C, bzw. 18,4 Gew.-% CO₂ und 2,97 Gew.-% H₂O und Probe Nr. 12 11,1 Gew.-% C, bzw. 40,7 Gew.-% CO₂ und 1,69 Gew.-% H₂O.

Die C-Werte aus Tab. 9-4 erklären die im vorigen Kapitel besprochenen Calcit- bzw. Dolomitgehalte nur teilweise. Diese lassen sich zumindest im Falle der Proben Nr. 11 und 12 auf Restkoks zurückführen.

Die Proben Nr. 4, 5, 9, 11 und 12 werden nicht weiter untersucht, da sie mit Substanzen aus früheren Versuchen (Pseudobrookit, Rutil, Calcit, Calciumoxid, Anhydrit, Dolomit und Periklas) verunreinigt sind, die sich noch im Testkraftwerk befanden und nicht abgereinigt worden waren (s. Kap.

9.1). Die aussortierten Probennummern wurden an den am weitesten vom jeweiligen Reaktor entfernten Orten der Probennahme genommen. Hier war die Verunreinigung demnach am größten.

9.3 Veränderungen der Kornoberflächen der reduzierten bzw. oxidierten Proben aus dem Versuchskraftwerk im Vergleich mit der Rohprobe mittels Rasterelektronenmikroskopie am Streupräparat

Bei den in diesem Kapitel abgebildeten Streupräparaten handelt es sich um Sekundärelektronenbilder, die mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops erzeugt wurden. Das Augenmerk lag dabei auf der Darstellung der Oberflächen der Sauerstoffträger bei hohen Vergrößerungen und der damit verbundenen Fragestellung, inwiefern sich die Kornoberflächen ggü. dem Rohmaterial verändert haben.

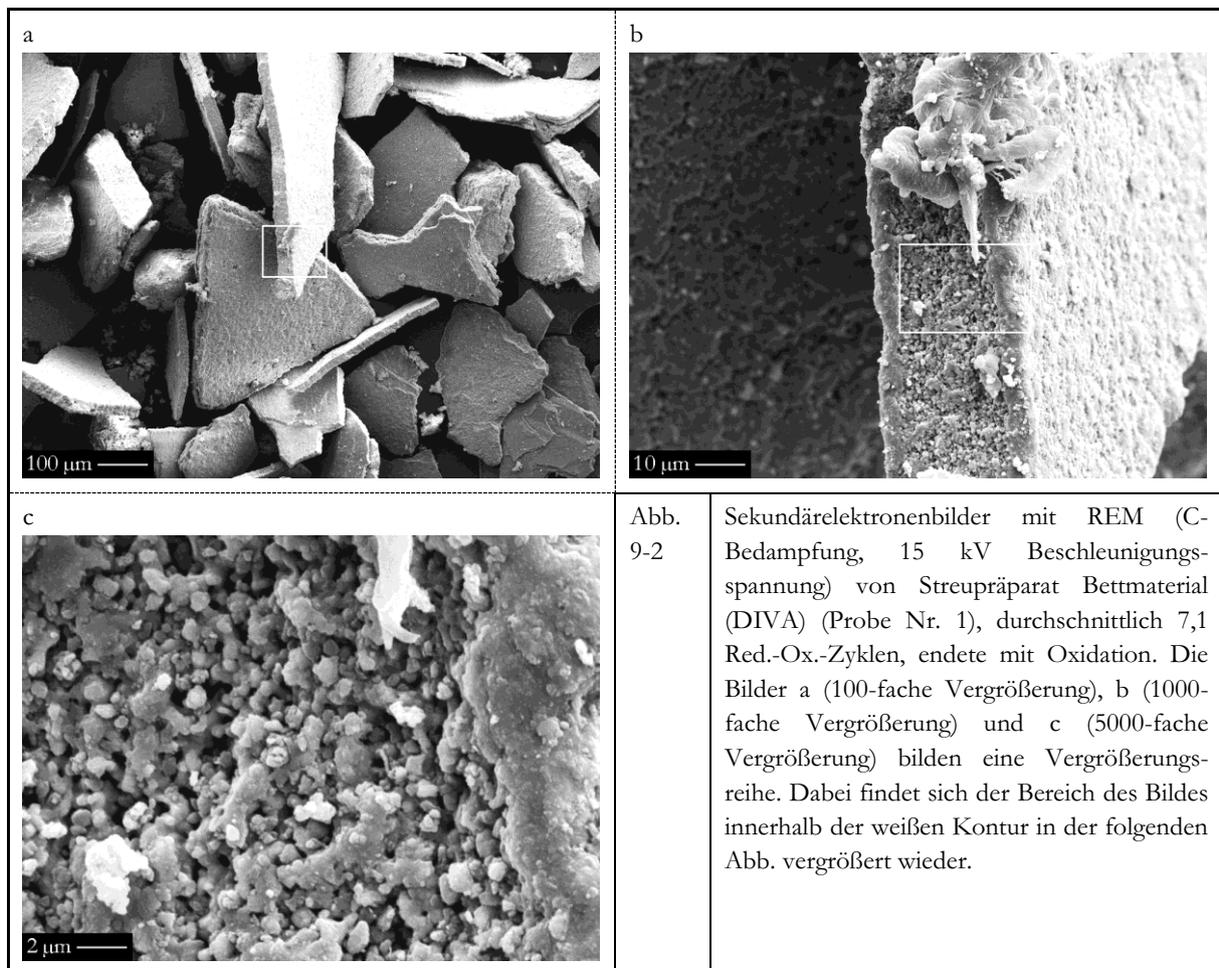
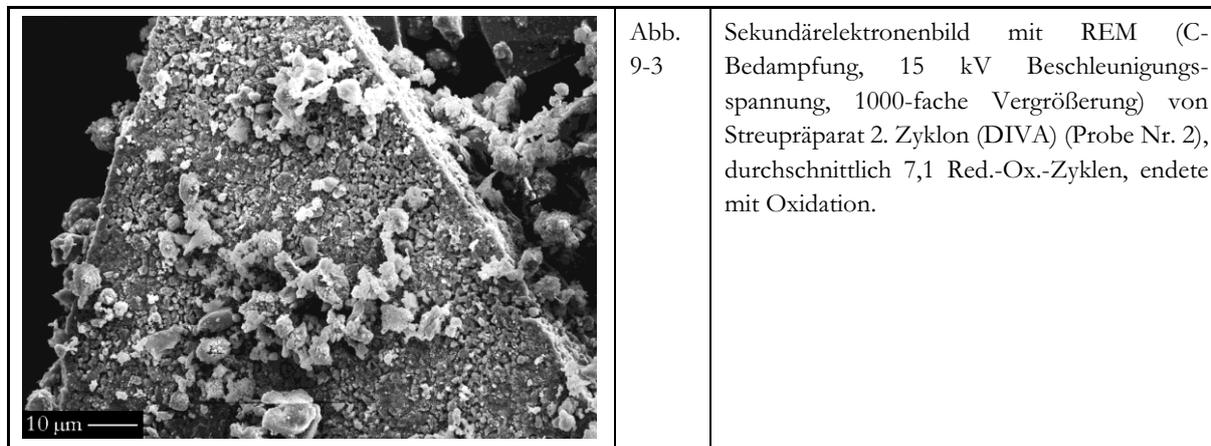


Abb. 9-2 zeigt die Probe Bettmaterial (DIVA) (Probe Nr. 1). Bereits bei 100-facher Vergrößerung (s. Abb. 9-2 a) zeigen die plättchenförmigen Sauerstoffträger eine poröse Oberfläche. In der Abb. 9-2 b wird erkennbar, dass Poren an der schmalen und der plattigen Seite vorkommen. Die Kanten sind kompakt und porenfrei ausgebildet (s. Abb. 9-2 c). Die Porosität ist an der schmalen Seite

besser ausgebildet als an der plattigen. Es ist eine offene Porosität erkennbar. Die Sauerstoffträger haben sich ggü. dem ursprünglichen porenfreien Material vor der Einbringung in das Versuchskraftwerk stark verändert. Die Form ist jedoch erhalten geblieben.



In Abb. 9-3 wird die plattige Seite eines Sauerstoffträgers aus dem 2. Zyklon (DIVA) (Probe Nr. 2) dargestellt. Bei 1000-facher Vergrößerung zeigen sich erneut porenfreien Kanten und eine Oberfläche mit hoher Porosität. Kleinere Partikel lagern dem Sauerstoffträger auf. Hierbei kann es sich um die Reste zerbrochener Sauerstoffträger oder Asche handeln.

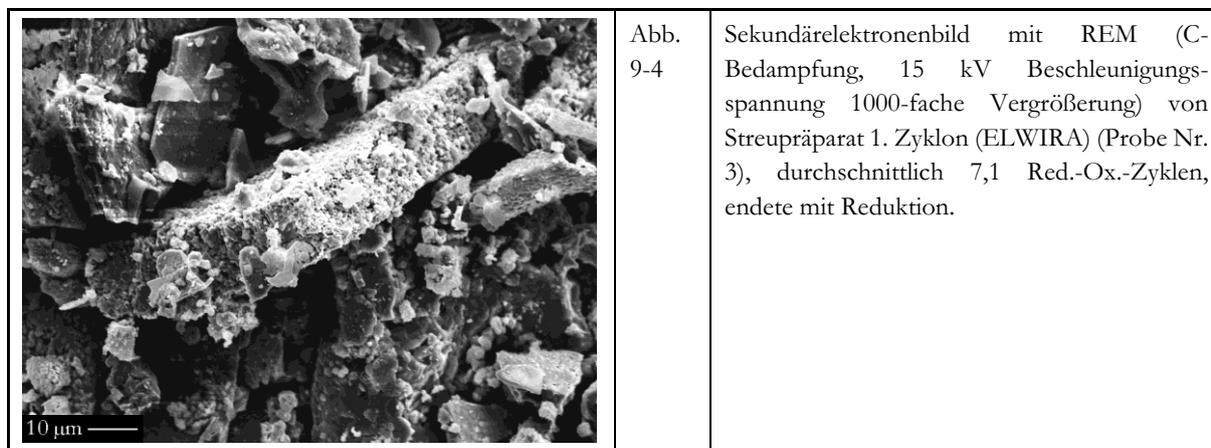
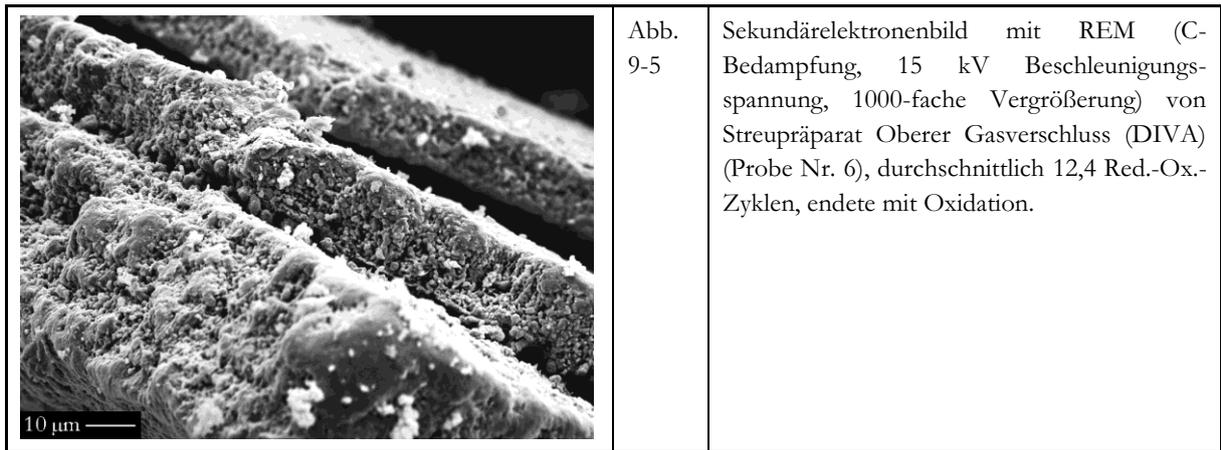
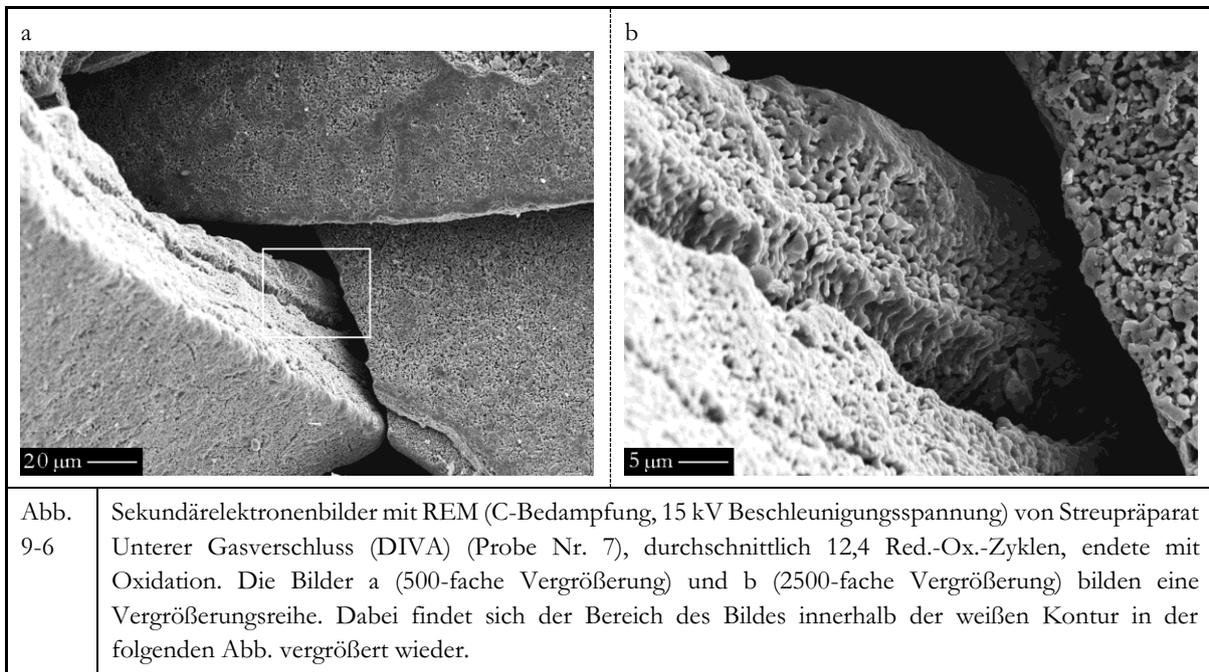


Abb. 9-4 stammt von Probe Nr. 3 aus dem 1. Zyklon (ELWIRA) und ist, vergleichbar der vorherigen Probe, mit Partikeln im Mikrometermaßstab übersät. Es ist bei dem großen Sauerstoffträger in der Bildmitte eine große Porosität in allen Richtungen erkennbar. Die zuvor bestehenden porenlosen Kanten liegen jedoch nicht vor. Auch zeigen eine Vielzahl von Sauerstoffträgern im Bild keine Porosität und erscheinen daher sehr frisch.

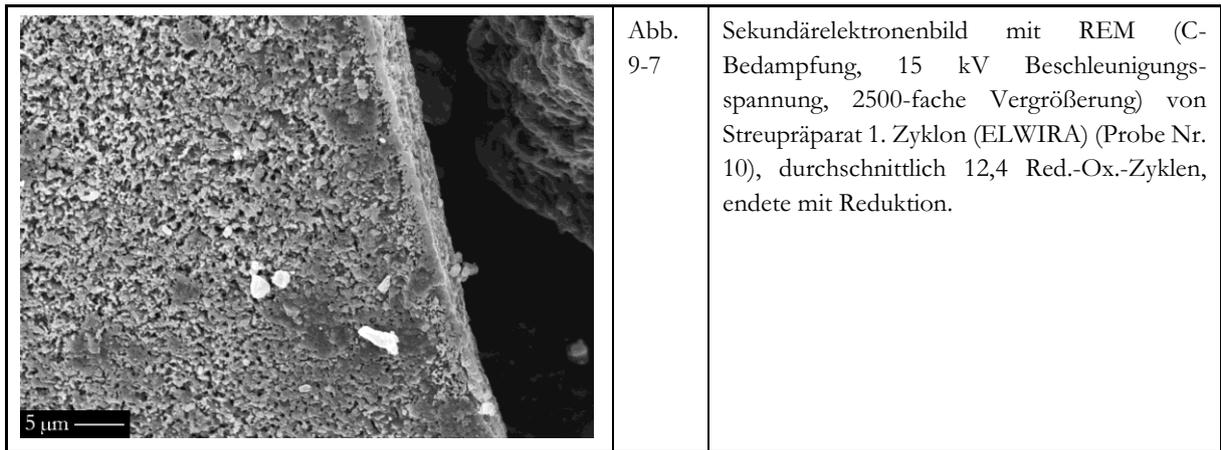
Abb. 9-5 zeigt Probe Nr. 6 aus dem Oberen Gasverschluss (DIVA). Diese Probe hat als erste der in diesem Kapitel besprochenen Streupräparate 12,4 Red.-Ox.-Zyklen im Durchschnitt erfahren. Es ist bei 1000-facher Vergrößerung eine weitestgehend poröse Oberfläche mit wenigen kompakten Stellen zu erkennen, die sich an der schmalen Seite der MIOX ME400-Plättchen befinden.



In Abb. 9-6 a und b ist ein Streupräparat aus Probe Nr. 7 aus dem Unteren Gasverschluss (DIVA) zu sehen. Poren sind bereits bei 500-facher Vergrößerung an allen Seiten der Sauerstoffträger zu sehen, ebenso ein Bruch parallel zur plattigen Seite eines Sauerstoffträgers. Bei 2500-facher Vergrößerung zeigen die Sauerstoffträger ein sehr großes Porenvolumen. Allein die Kante im oberen Teil des Bildes erscheint porenfrei. Probe Nr. 8, 2. Zyklon (DIVA), wird nicht gezeigt, da erkennbar keine größeren Sauerstoffträger im Bild vorliegen, sondern vielmehr Partikel im unteren Mikrometerbereich.



Bei Probe Nr. 10 in Abb. 9-7, 1. Zyklon (ELWIRA), ist bei 2500-facher Vergrößerung eine Oberfläche mit großer Porosität auf der plattigen und der kurzen Seite erkennbar. Es treten zudem bei dieser Probe erneut porenfreie Kanten auf.



Eine visuelle Unterscheidung nach dem Ende des letzten Red.-Ox.-Zyklus ist anhand der vorliegenden Proben nicht möglich. Auch das Vorliegen von kompakten, porenfreien Kanten ist weder mit Reduktion noch Oxidation korrelierbar. Eine Zunahme der Poren an der Oberfläche mit dem Durchlaufen einer zunehmenden Anzahl von Red.-Ox.-Zyklen kann hingegen bestätigt werden.

9.4 Ergebnisse der Auflicht- und Rasterelektronenmikroskopie, der EDS-Messungen mittels Elektronenstrahlmikrosonde und mit deren WDS-System erstellten WDS-Elementverteilungskarten zur Bestimmung der Veränderung in Textur und Mineralbestand der reduzierten bzw. oxidierten Proben ggü. der Rohprobe am Dickschliff

In diesem Schritt wurden die Proben aus dem Versuchskraftwerk nach erfolgter Dickschliffpräparation unter Auflicht mit einfach polarisiertem Licht (Kennung „a“) und in der Vergrößerung im Rückstreuelektronenbild mittels REM (Kennung „b“) gemäß Kapitel 5.4 untersucht. Die roten Markierungen in den Rückstreuelektronenbildern bezeichnen dabei Regionen, in denen zusätzlich EDS-Punktmessungen mit der EMS durchgeführt worden sind, die gemäß den bildgebenden Methoden identisch aufgebaut sein sollten. Die Ergebnisse der EDS-Vollanalysen sind in den Tab. 9-5 und Tab. 9-6 getrennt nach Ergebnissen unter Einbeziehung des gemessenen O₂-Gehaltes und dem von der Software errechneten zusammengestellt. Messungen mit dem softwareseitig errechneten O₂-Gehalt werden standardmäßig verwendet. Im Zentrum des Interesses lag, wie in der Hauptstudie auch, inwiefern sich das eingebrachte Material ggü. dem Ursprungsmaterial verändert hat und die Darstellung dieser Veränderungen. Zusätzlich wurden daher, wie bereits in der Hauptstudie, Elementverteilungskarten mit dem WDS-System der EMS erstellt.

Die Elementverteilungskarten wurden mit 15 kV Beschleunigungsspannung und 30 nA Strahlstromstärke aufgenommen. Bei den erfassten Elementen handelt es sich, abweichend von der in Kapitel 5.3.5.7 genannten Spektrometerbelegung, um Silicium, Eisen, Titan, Sauerstoff und Calcium (s. Tab. 0-25), da MIOX ME400, Waldenstein (KMI) gemäß Röntgenpulverdiffraktogramm aus 85 Gew.-% Hämatit, 9 Gew.-% Calcit und 6 Gew.-% Quarz besteht (s. Tab. 9-2) und Kontamination mit titanhaltigen Sauerstoffträgern in der Probe Bettmaterial (DIVA) (Probe Nr. 1) nachgewiesen werden konnte. Die Elementverteilungskarten von Silicium und Titan zeigen daher an den MIOX ME400-Plättchen keine messbaren Konzentrationen von diesen Elementen. Calcium hingegen ist bei den Proben Bettmaterial (DIVA) (Probe Nr. 1), Oberer Gasverschluss (DIVA) (Probe Nr. 6) und Unterer Gasverschluss (DIVA) (Probe Nr. 7) als eine dünne Schicht an der Oberfläche der MIOX ME400-Plättchen messbar. Der Fokus liegt daher auf den Elementverteilungskarten von Eisen und Sauerstoff. Diese wurden mit der Software ImageJ (vgl. Rasband 2015) (s. Kap. 5.3.5.7) bearbeitet, um signifikante Elementkonzentrationen sichtbar zu machen. Die Legende der Elementkonzentrationen, der in den mit 16 Farben kolorierten Elementverteilungskarten gemessenen Elementen, findet sich in Abb. 5-4.

9.4.1.1 Bettmaterial (DIVA) nach durchschnittl. 7,1 Red.-Ox.-Zyklen im Versuchskraftwerk im Dickschliff

Die Auflicht- wie auch die Rasterelektronenmikroskopie am Dickschliff zeigt verglichen mit den ursprünglichen Korndurchmessern der Probe MIOX ME400, Waldenstein (KMI) (unaufbereitet) von max. 500 μm in den Abb. 9-8 a und b (Probe Nr. 1), Abb. 9-14 a und b (Probe Nr. 6) und Abb. 9-16 a und b (Probe Nr. 7) keine Korngrößenabnahme. In den Abb. 9-10 a und b (Probe Nr. 2), den Abb. 9-12 a und b (Probe Nr. 3), den Abb. 9-18 a und b (Probe Nr. 8) und den Abb. 9-20 a und b (Probe Nr. 10) ist diese Korngrößenabnahme sehr deutlich. Es zeigt sich, dass die Korngrößenverteilung je nach dem Ort der Probennahme stark differiert; so sind die Korngrößen in Bettmaterial (DIVA), Oberer Gasverschluss (DIVA) und Unterer Gasverschluss (DIVA) nahezu unverändert mit Minstdurchmessern von ca. 100 μm und einem Maximaldurchmesser von mehreren 100 μm , in 2. Zyklon (DIVA), 1. Zyklon (ELWIRA) und 2. Zyklon (ELWIRA) hingegen mit Minstdurchmessern in einem niedrigen μm - bis sub- μm -Bereich und Maximaldurchmesser bis ca. 100 μm . Unterschiede durch die zunehmende Zahl von Red.-Ox.-Zyklen kommen bei 7,1 und 12,4 nicht zum Tragen.

Verglichen mit den ursprünglichen Proben, die keine Porosität aufwiesen, ist diese nun als offene und geschlossene Porosität in allen Proben in unterschiedlich starker Ausprägung zu beobachten. Die Porenbildung ist in manchen Fällen an den Kornrändern stärker ausgebildet als im Korninneren. Dies betrifft weitaus stärker Proben, bei welchen der finale Red.-Ox.-Zyklus mit einer Reduktion endete, als solche, bei denen der finale Red.-Ox.-Zyklus mit einer Oxidation endete. Bei Letzteren sind die Porenvolumina größer und oftmals in allen Bereichen der Körner erkennbar.

Solche Proben, bei denen der finale Red.-Ox.-Zyklus mit einer Oxidation endete (s. Abb. 9-8 a, Abb. 9-10 a, Abb. 9-14 a, Abb. 9-16 a und Abb. 9-18 a), zeigen eine Dominanz von helleren Bereichen über die dunkleren. Die helleren Bereiche lassen sich als Hämatit identifizieren, wohingegen es sich bei den dunkleren Bereichen um Magnetit handelt. Bei den Proben, bei denen der finale Red.-Ox.-Zyklus mit einer Reduktion endete, s. Abb. 9-12 a und Abb. 9-20 a verhält es sich umgekehrt, hier dominieren die dunkleren Bereiche (Magnetit) über die helleren (Hämatit). Bei der ersten Gruppe befindet sich in den Abb. 9-8 a, Abb. 9-10 a und Abb. 9-16 a im Kern der Partikel vielfach noch reliktsch Magnetit, welcher der jeweiligen Form des Partikels folgt. In Abb. 9-14 a und Abb. 9-16 a sind die Bereiche aus Magnetit in den beiden oberen großen Partikeln und in Abb. 9-18 a über die gesamten Körner verteilt. In keiner Abbildung mit Ausnahme der Abb. 9-14 a treten diese dunklen Bereiche direkt am Kornrand und nur selten in Kontakt mit Poren auf. Bei der zweiten

Gruppe sind Partikel teilweise fast vollständig dunkel gefärbt. Sowohl an den Kornrändern und teilweise auch reliktsch in den Kornzentren kann Hämatit auftreten.

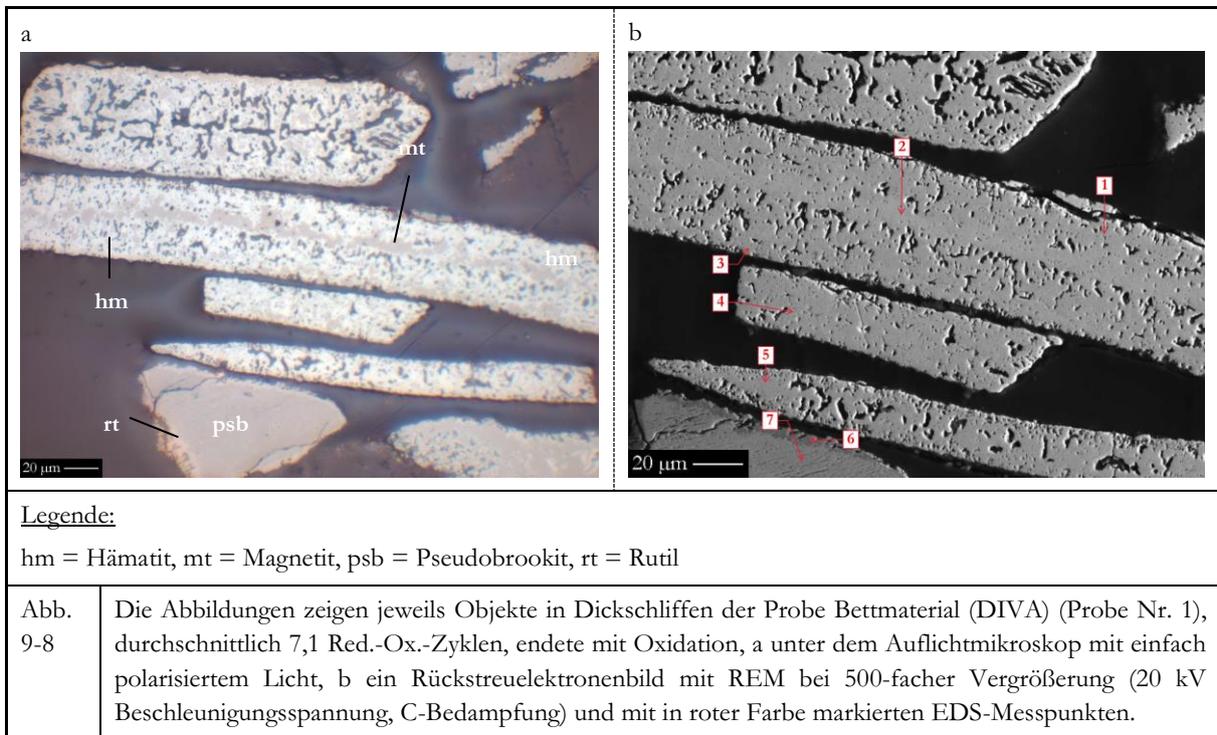


Abb. 9-8 b zeigt im Rückstreuerelektronenbild Messpunkte in Rand- und Kernbereich der Körner der Probe Bettmaterial (DIVA) (Probe Nr. 1). Die EDS-Messungen mit softwareseitig errechnetem O_2 -Gehalt liefern in den Messpunkten 1 bis 5 Fe-Gehalte zwischen 69,4 und 69,8 Gew.-% (s. Tab. 9-6). Die Werte in Tab. 9-5 mit gemessenen O_2 -Gehalten liefern differenziertere Fe-Gehalte in den fünf Messpunkten zwischen 78,1 und 79,8 Gew.-%, wenn diese auch insgesamt zu hoch ausfallen. Die höchsten Werte treten in den Punkten 2 und 4 auf (79,8 bzw. 79,4 Gew.-% Fe), die unter Auflicht dunklere Bereiche darstellen. Diese waren bereits unter Auflicht als Magnetit identifiziert worden. Die helleren Bereiche im Lichtmikroskop (Messpunkte 1, 3 und 5) weisen hingegen in den EDS-Messungen niedrigere Fe-Gehalte zwischen 78,1 und 78,8 Gew.-% auf, was auf Hämatit weist. Im Gegensatz zu den mittels Auflichtmikroskopie sichtbar gemachten helleren und dunkleren Bereiche, sind solche in den Rückstreuerelektronenbildern nicht zu erkennen. Magnetit und Hämatit zeigen somit keinen Elementkontrast und erscheinen homogen grau. Es ist daraus zu schließen, dass die Partikel von den enthaltenen Elementen her betrachtet, homogen aufgebaut sein müssen.

Am linken unteren Bildrand ist ein Partikel mit einer Art Schalenbau erkennbar, das einen deutlichen Elementkontrast zeigt. Die Kornform weicht dabei von den MIOX ME 400-Partikeln deutlich ab. Es handelt sich um ein Ti-reiches Partikel, das wohl aus vorherigen Versuchen mit mglw. Ilmenit stammt und eine Kontamination der Probe darstellt. Das Korn besitzt eine Art Schalenbau

und besteht aus einem Kern aus Pseudobrookit (Messpunkt 7) und einer Kruste aus Rutil (Messpunkt 6), welche sich im Elementkontrast gut voneinander unterscheiden lassen.

Die kolorierten Elementverteilungskarten von Bettmaterial (DIVA) in Abb. 9-9 a und b zeigen die Elementkonzentrationen von Eisen und Sauerstoff. In einiger Entfernung vom Kornrand steigt die Fe-Konzentration, wohingegen die O₂-Konzentration sinkt. Dies wird durch die Häufung von Rottönen bei Eisen und Grüntönen bei Sauerstoff angezeigt. Im Zentrum der Fe- und der Sauerstoff- Elementverteilungskarte im größten Partikel im Bild zeigen sich für Eisen höhere und für Sauerstoff niedrigere Werte.

In Abb. 9-9 c, die eine Überlagerung der Abbildungen a und b mittels der Operation „Difference“ darstellt, zeigen die Bereiche höhere Konzentrationen an, die in der lichtmikroskopischen Aufnahme (s. Abb. 9-8 a) dunkler erschienen. So zeigt sich im Kern des größten Kornes im Bild ein Band mit Farbwerten, die höheren Konzentrationswerten entsprechen. Dies verhält sich für die helleren Bereiche umgekehrt; sie zeigen niedrigere Farbwerte an. Der Porenraum wird hingegen durch die Anzeige von Farbwerten, die einer höheren Elementkonzentration entsprechen, besonders betont. Diese Darstellung ist der Operation „Difference“ geschuldet. Poren selbst treten nur in Bereichen der Sauerstoffträger auf, die niedrigen Konzentrationswerten entsprechen. Dies entspricht der Beobachtung, dass unter dem Lichtmikroskop nur in heller erscheinenden Bereichen Poren auftreten.

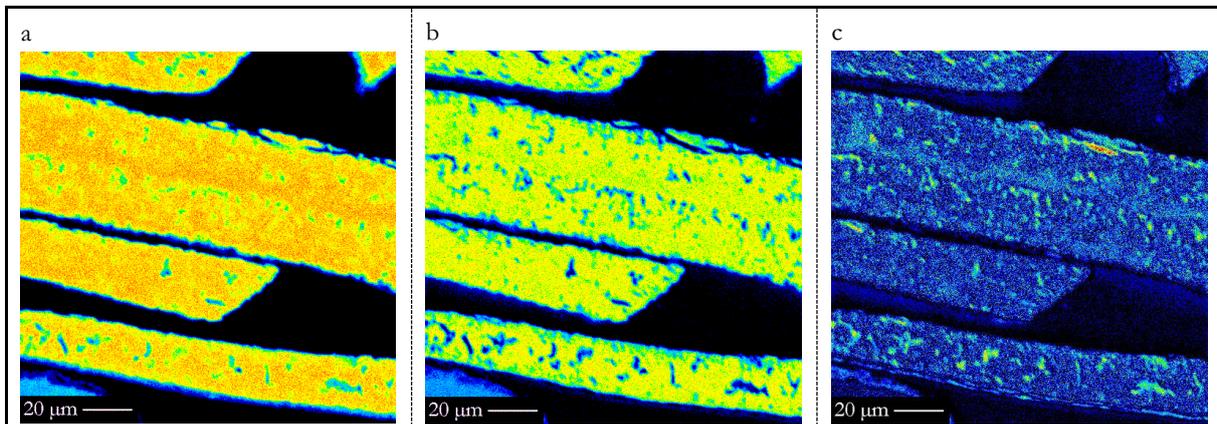
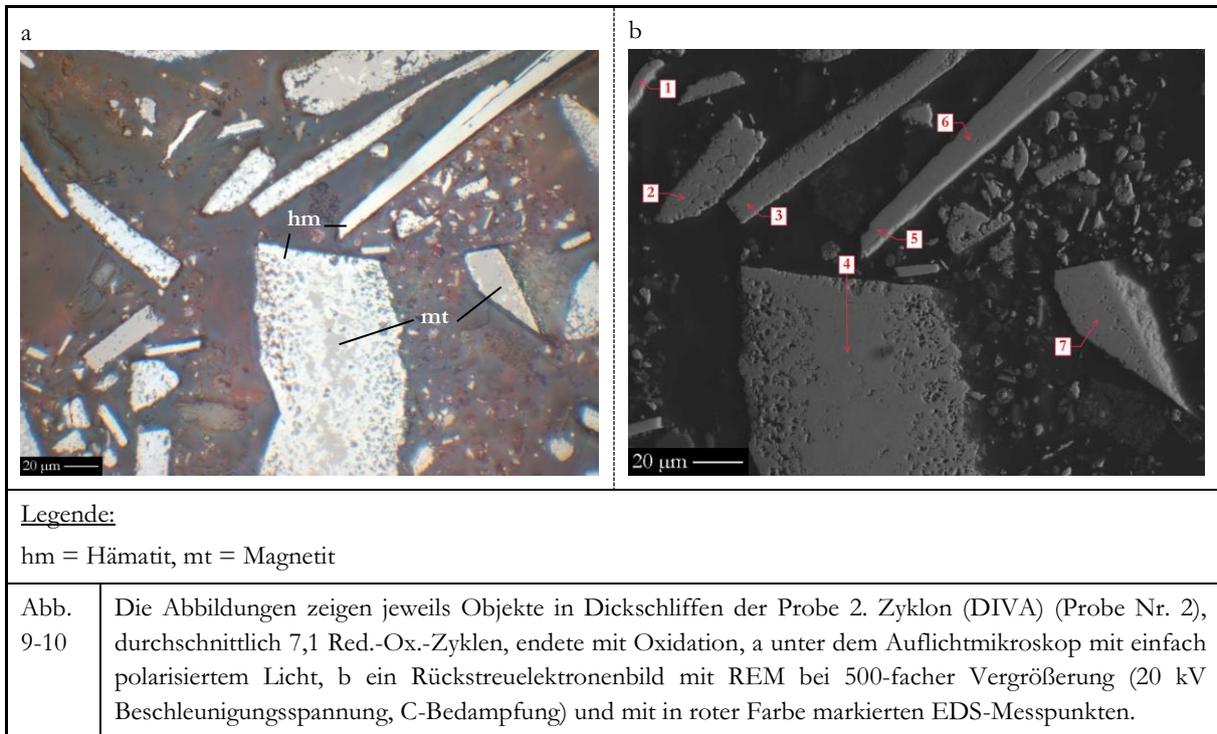


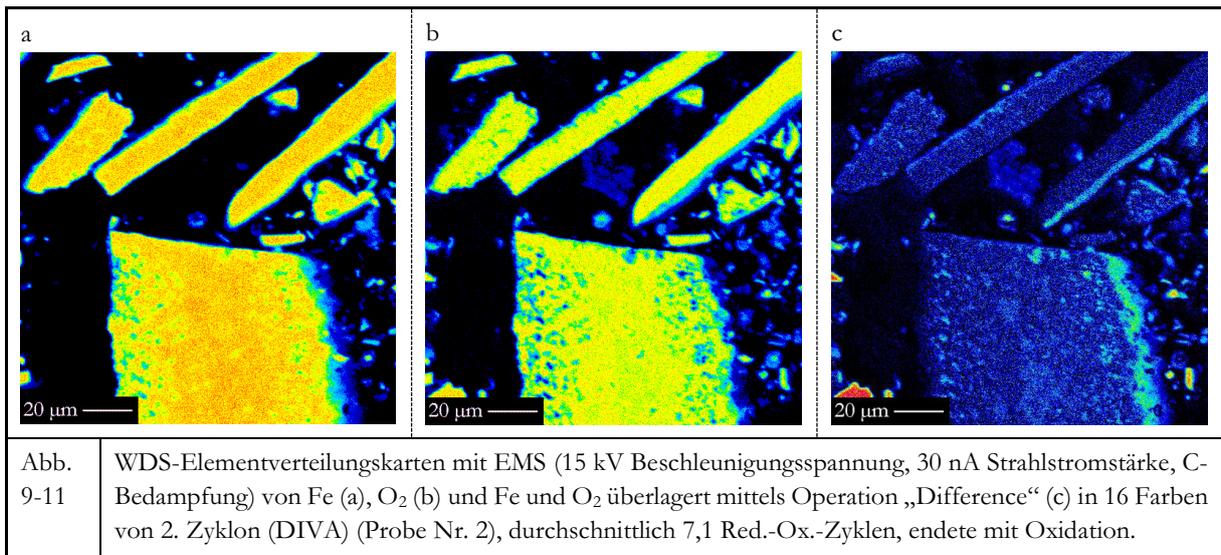
Abb. 9-9	WDS-Elementverteilungskarten mit EMS(15 kV Beschleunigungsspannung, 30 nA Strahlstromstärke, C-Bedampfung) von Fe (a), O ₂ (b) und Fe und O ₂ überlagert mittels Operation „Difference“ (c) in 16 Farben von Bettmaterial (DIVA) (Probe Nr. 1), durchschnittlich 7,1 Red.-Ox.-Zyklen, endete mit Oxidation.
----------	---

9.4.1.2 2. Zyklon (DIVA) nach durchschnittl. 7,1 Red.-Ox.-Zyklen im Versuchskraftwerk im Dickschliff



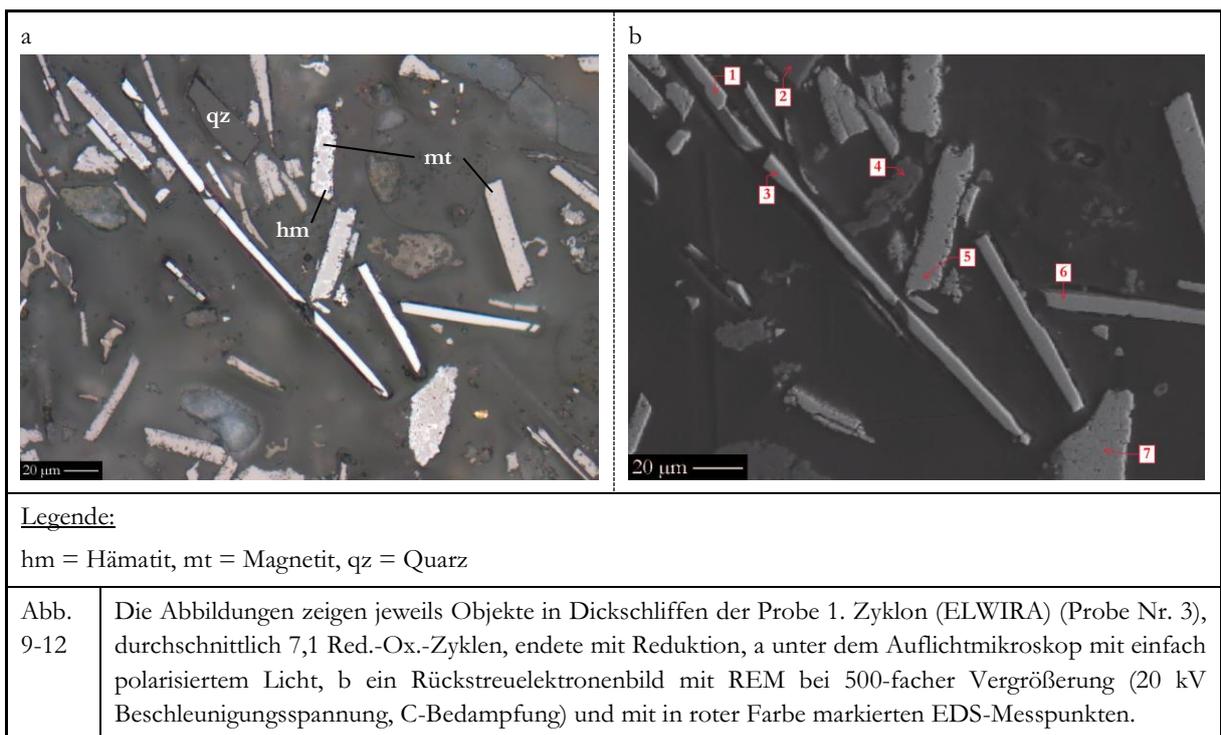
Auch die Messungen in Abb. 9-10 b (2. Zyklon (DIVA), Probe Nr. 2) wurden im unter Auflicht zumeist helleren Rand- und dem unter Auflicht dunkleren Kernbereich durchgeführt. Die unter dem Lichtmikroskop dunkler erscheinenden Bereiche (Messpunkte 1 und 7) weisen Fe-Gehalte von 79,7 und 79,6 Gew.-% mit gemessenem O₂-Gehalt (s. Tab. 9-5) auf, was auf Magnetit schließen lässt. Sie befinden sich jeweils im Kern des Kornes, wobei das Partikel bei Messpunkt 7 unter dem Lichtmikroskop fast vollständig dunkel erscheint, am Rand hingegen einen helleren Saum zeigt. Bei allen anderen Messpunkten liegen die Fe-Gehalte mit Werten zwischen 77,6 und 78,6 Gew.-% niedriger. Hämatit liegt somit bevorzugt an der Kornoberfläche und oberflächennah vor. Dies legt nach der Untersuchung der letzten beiden Proben nahe, dass auch im Versuchskraftwerk nach einer Oxidation als letzter Phase eines Red.-/Ox.-Zyklus Hämatit dominiert, partiell Magnetit aber immer noch vorhanden ist.

Die kolorierten Elementverteilungskarten von 2. Zyklon (DIVA) in Abb. 9-11 a und b zeigen die Elementkonzentrationen von Eisen und Sauerstoff. Analog zu der zuvor besprochenen Abbildung steigt in einiger Entfernung vom Kornrand die Fe-Konzentration an, wohingegen die O₂-Konzentration sinkt. Auch hier zeigt der größte Sauerstoffträger im Bild in seinem Kern höhere Fe- und niedrigere O₂-Werte.

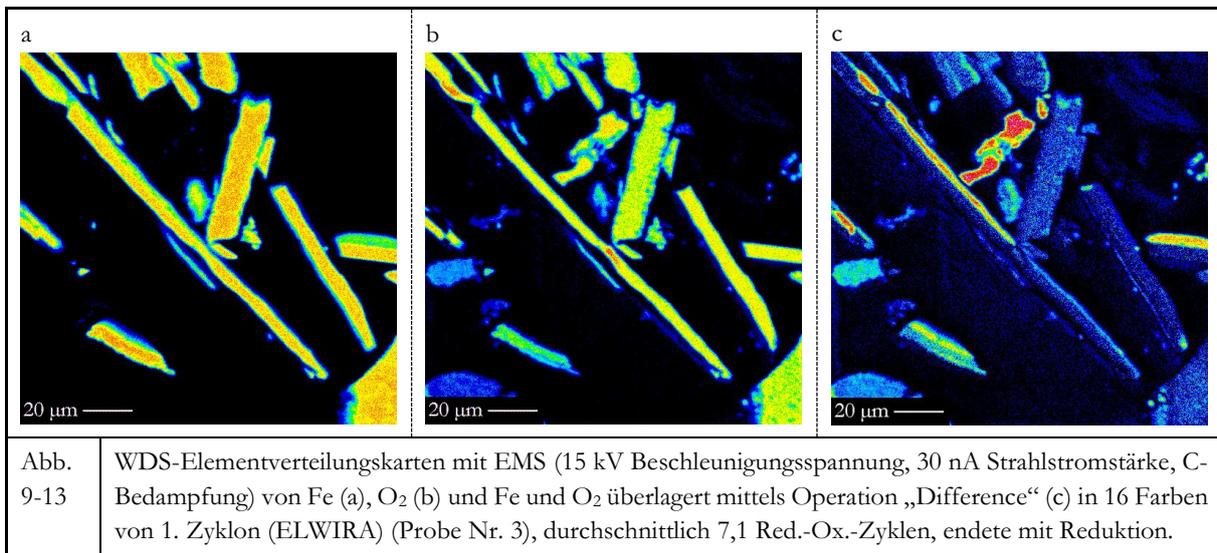


In Abb. 9-11 c zeigen die Bereiche höhere Konzentrationen an, die in der lichtmikroskopischen Aufnahme (s. Abb. 9-10 a) dunkler erschienen. So zeigt sich analog Abb. 9-10 im Kern des größten Kornes ein Band mit Farbwerten, die höheren Konzentrationswerten entsprechen. Es liegen Sauerstoffträger, mit großem Porenraum an den Randbereichen, neben Sauerstoffträgern mit geringem oder keinem Porenraum vor. Diese zeigen keine höheren Konzentrationswerte, weder im Kern, noch am Rand.

9.4.1.3 1. Zyklon (ELWIRA) nach durchschnittl. 7,1 Red.-Ox.-Zyklen im Versuchskraftwerk im Dickschliff



In Abb. 9-12 b (1. Zyklon (ELWIRA), Probe Nr. 3) liegen die Messpunkte wieder in unter dem Lichtmikroskop heller (Messpunkte 1, 3 und 6) und dunkler (Messpunkte 5 und 7) erscheinenden Bereichen. Die Messwerte von Eisen liegen bei errechnetem O₂-Gehalt (s. Tab. 9-6), wie bei den vorigen beiden Proben, eng beieinander, weshalb auch hier wieder die Ergebnisse der Messungen mit gemessenem O₂-Gehalt aus Tab. 9-5 verwendet werden. Allein im Messpunkt 5 kann Magnetit mit einem Fe-Gehalt von 79,3 Gew.-% bestimmt werden. Der Messpunkt 7, wenngleich unter Auflicht dunkel, zeigt niedrige Konzentrationen von Si, Al und Ca, was Magnetit zwar nicht ausschließt, aber eine Mischanalyse darstellen dürfte. In den Messpunkten 1, 3 und 6 kann mit Fe-Gehalten von 76,2 bis 77,1 Gew.-% sicher von Hämatit ausgegangen werden. Magnetit überwiegt deutlich vor Hämatit. Der Messpunkt 2 zeigt ein Quarzkorn. Das Korn bei Messpunkt 4 könnte mit seiner Zusammensetzung ein Silikatmineral sein; eine exakte Zuordnung ist hingegen nicht möglich.

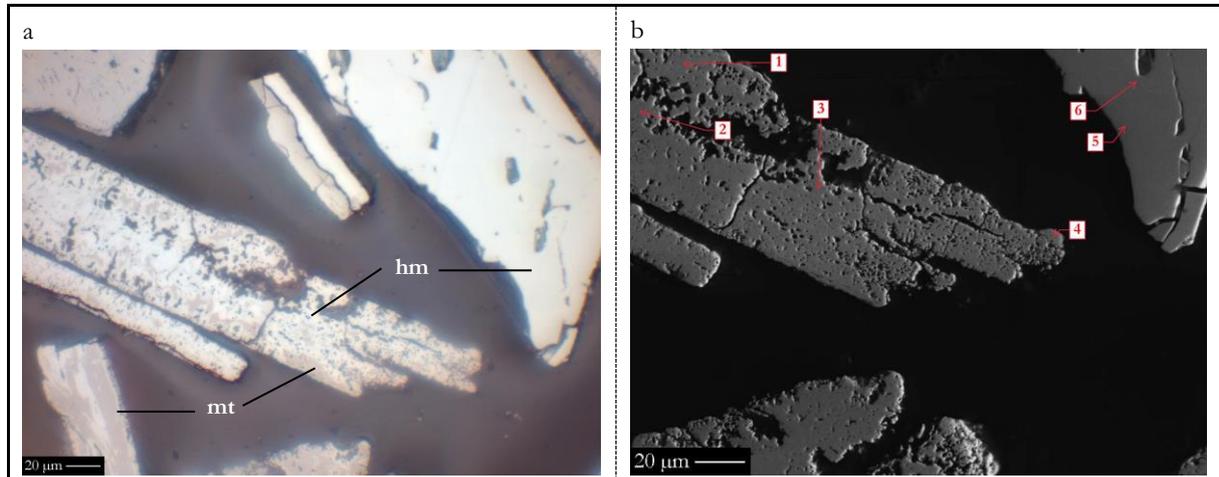


In Abb. 9-13 a und b zeigen die Proben 1. Zyklon (ELWIRA) differierende Fe- und O₂-Werte. Die diagonal liegenden länglich-flachen Sauerstoffträger im Bild weisen untereinander vergleichbare Fe- und O₂-Konzentrationen auf. Am rechten Teil des größten dieser Sauerstoffträger könnte reines Eisen auftreten. Viele andere Partikel zeigen auch niedrige O₂-Werte. Quarzpartikel sind erkennbar.

9.4.1.4 Oberer Gasverschluss (DIVA) nach durchschnittl. 12,4 Red.-Ox.-Zyklen im Versuchskraftwerk im Dickschliff

Abb. 9-14 b zeigt die Messpunkte von Oberer Gasverschluss (DIVA) (Probe Nr. 6). Magnetit kann im Messpunkt 3 mit 78,5 Gew.-% Fe (s. Tab. 9-5) in einem unter Auflicht dunklen Bereich gemessen werden. Die Messpunkte 1, 2, 5 und 6 zeigen mit Fe-Konzentrationen zwischen 77,8 und 77,9

Gew.-% Fe Hämatit. In Messpunkt 4 liegt der Fe-Gehalt mit 72,1 Gew.-% unter dem des Hämatits. Neben Eisen konnten in diesem Bereich auch 1,15 Gew.-% Si und 2,19 Gew.-% Ca gemessen werden, was auf eine Mischanalyse hindeutet und folglich Quarz und Calciumoxid zusammen mit Hämatit auftreten könnten.



Legende:

hm = Hämatit, mt = Magnetit

Abb. 9-14 Die Abbildungen zeigen jeweils Objekte in Dickschliffen der Probe Oberer Gasverschluss (DIVA) (Probe Nr. 6), durchschnittlich 12,4 Red.-Ox.-Zyklen, endete mit Oxidation, a unter dem Auflichtmikroskop mit einfach polarisiertem Licht, b ein Rückstreuelektronenbild mit REM bei 500-facher Vergrößerung (20 kV Beschleunigungsspannung, C-Bedampfung) und mit in roter Farbe markierten EDS-Messpunkten.

Die Abb. 9-15 a und b zeigen die Probe Oberer Gasverschluss (DIVA). Der größte Sauerstoffträger im Bild weist Bereiche mit hohen Fe- und verglichen mit den umliegenden Bereichen, niedrigere O_2 -Werte auf. Diese erscheinen unter dem Lichtmikroskop (s. Abb. 9-14 a) dunkler. Die unter dem Lichtmikroskop helleren sauerstoffreicheren Bereiche überwiegen deutlich.

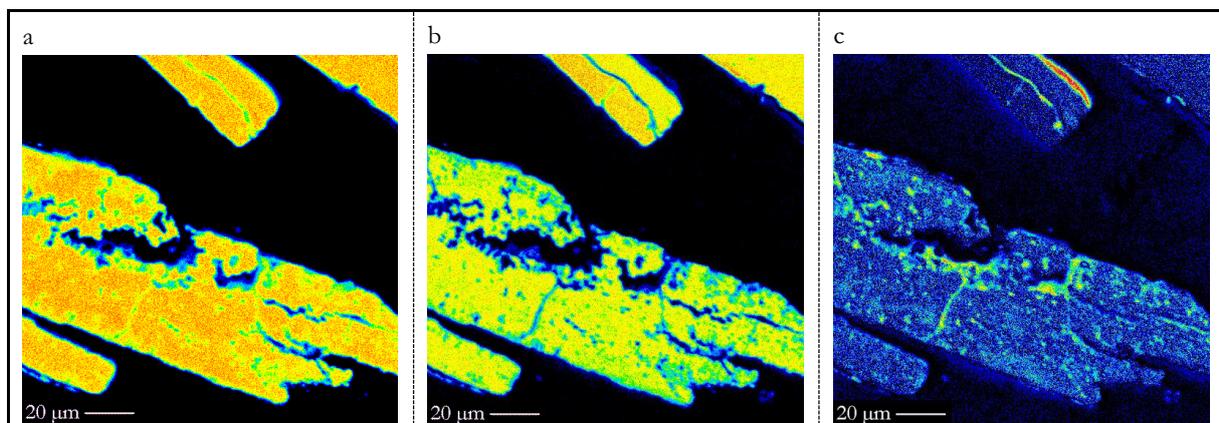
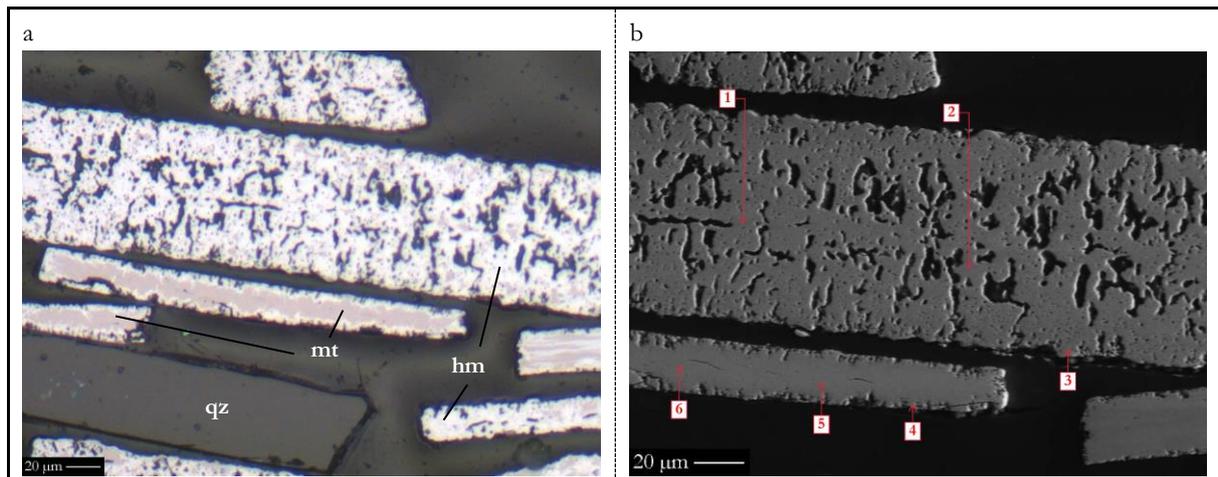


Abb. 9-15 WDS-Elementverteilungskarten mit EMS(15 kV Beschleunigungsspannung, 30 nA Strahlstromstärke, C-Bedampfung) von Fe (a), O_2 (b) und Fe und O_2 überlagert mittels Operation „Difference“ (c) in 16 Farben von Oberer Gasverschluss (DIVA) (Probe Nr. 6), durchschnittlich 12,4 Red.-Ox.-Zyklen, endete mit Oxidation.

9.4.1.5 Unterer Gasverschluss (DIVA) nach durchschnittl. 12,4 Red.-Ox.-Zyklen im Versuchskraftwerk im Dickschliff

In der Probe Unterer Gasverschluss (DIVA) (Probe Nr. 7), Abb. 9-16 b, ist im Kornzentrum bei den Messpunkten 1 und 2 mit 77,9 und 77,8 Gew.-% Fe bei gemessenem O₂-Gehalt (s. Tab. 9-5) Hämatit nachweisbar. Der am Kornrand liegende Messpunkt 3 zeigt einen mit 1,63 Gew.-% leicht erhöhten Ca-Gehalt zusammen mit Hämatit. Am unter Auflicht hell erscheinenden Kornrand im Messpunkt 4 steht wieder Hämatit an, hingegen ohne erhöhten Ca-Gehalt. Im Kornzentrum findet sich hingegen mit 79,9 und 79,8 Gew.-% in den Messpunkten 5 und 6 wieder Magnetit.

Erklären könnte die bei dieser Probe auffällige Koexistenz von Körnern aus Hämatit und solchen, die nur eine dünne Hämatitkruste auf Magnetit besitzen, dass die Partikel unterschiedlich lange Aufenthaltsdauern im Luft-/Oxidationsreaktor hatten, bevor sie sich im Unteren Gasverschluss (DIVA) sammelten.

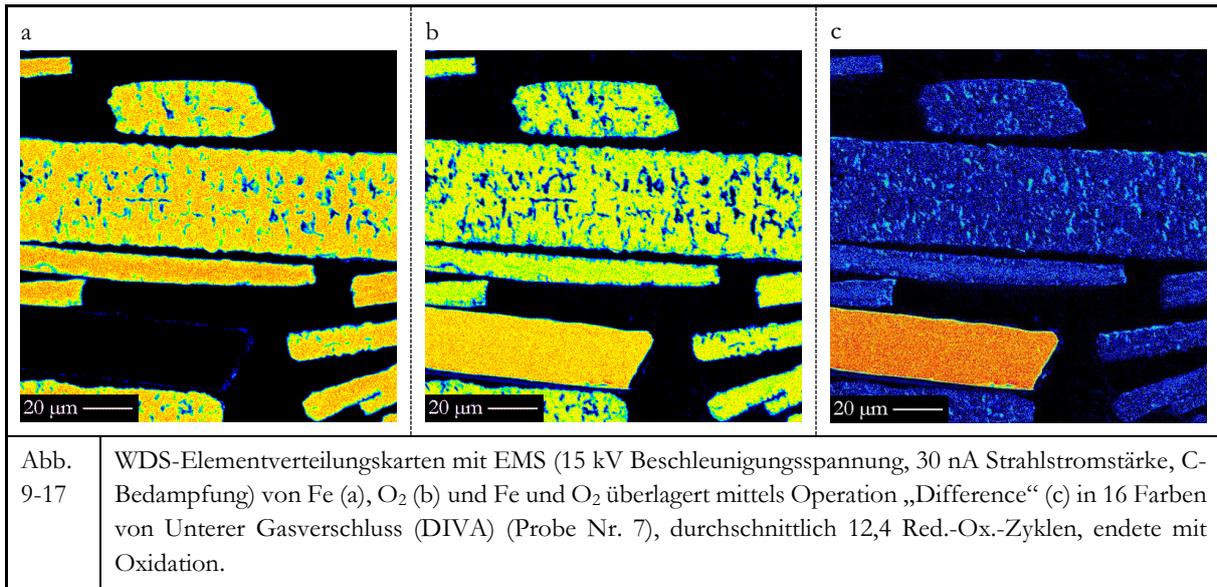


Legende:

hm = Hämatit, mt = Magnetit, qz = Quarz

Abb. 9-16 Die Abbildungen zeigen jeweils Objekte in Dickschliffen der Probe Unterer Gasverschluss (DIVA) (Probe Nr. 7), durchschnittlich 12,4 Red.-Ox.-Zyklen, endete mit Oxidation, a unter dem Auflichtmikroskop mit einfach polarisiertem Licht, b ein Rückstreuerelektronenbild mit REM bei 500-facher Vergrößerung (20 kV Beschleunigungsspannung, C-Bedampfung) und mit in roter Farbe markierten EDS-Messpunkten.

Abb. 9-17 a und b zeigen sehr unterschiedlich beschaffene Partikel aus der Probe Unterer Gasverschluss (DIVA). Besonders bei Hinzunahme von Abb. 9-17 c wird dies deutlich. Die Sauerstoffträger mit großem Porenvolumen weisen einige Stellen mit niedrigeren, unter dem Lichtmikroskop heller erscheinend (s. Abb. 9-16), umgeben von höheren O₂-Werten auf, unter dem Lichtmikroskop dunkler erscheinend. Bei anderen, die keine Poren aufweisen, zeigen sich im Kern der Fe- und der Sauerstoff-Elementverteilungskarte für Eisen höhere und für Sauerstoff niedrigere Werte, die der jeweiligen Form des Partikels folgen.



9.4.1.6 2. Zyklon (DIVA) nach durchschnittl. 12,4 Red.-Ox.-Zyklen im Versuchskraftwerk im Dickschliff

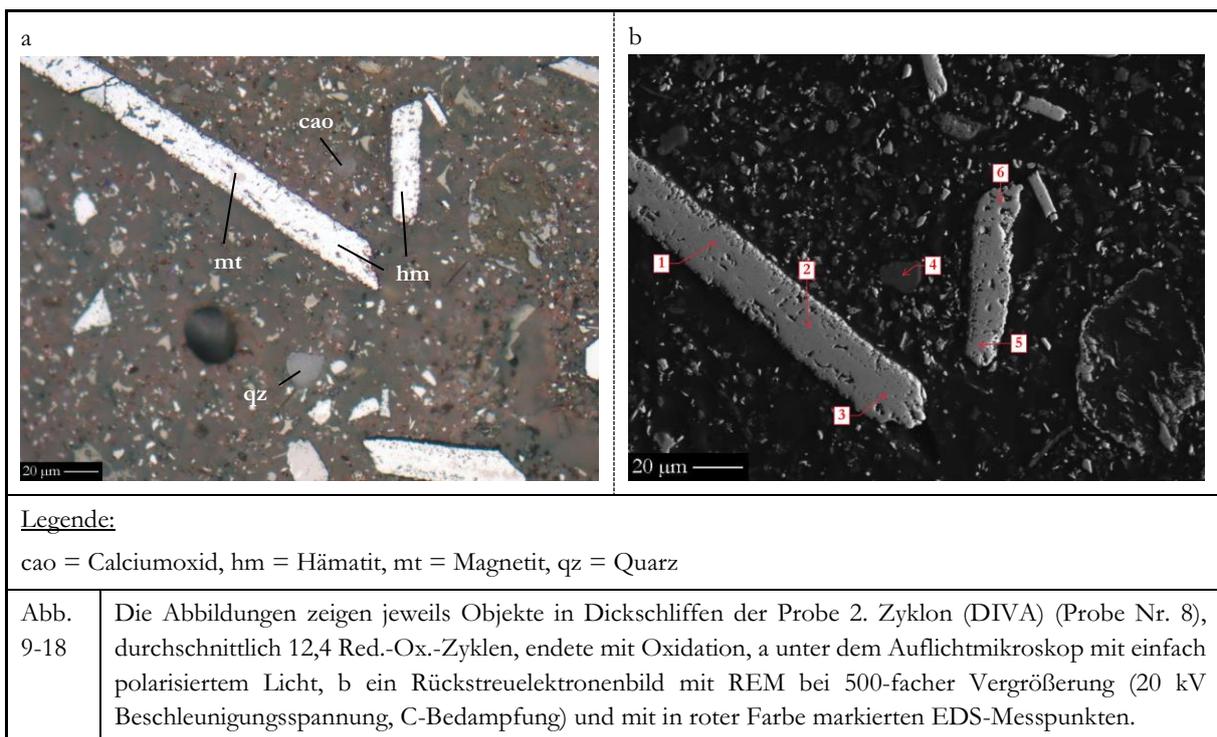
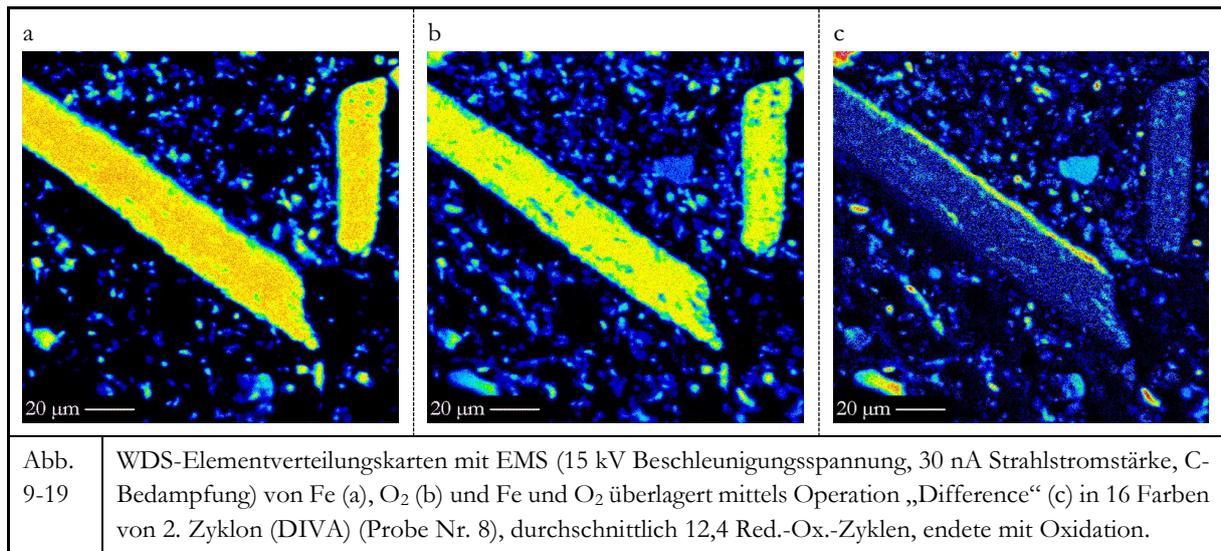


Abb. 9-18 b, 2. Zyklon (DIVA) (Probe Nr. 8), zeigt weitestgehend vollständig zu Hämatit oxidierte Körner, wie die EDS-Messungen in den Messpunkten 1, 3, 5 und 6 belegen. Im Messpunkt 2 ist reliktsch im Kornzentrum ein großes Magnetitkorn zu finden. Bei Messpunkt 4 handelt es sich aufgrund des hohen Ca-Gehalts von 68,4 Gew.-% nicht um einen Sauerstoffträger, sondern um ein Calciumoxidkorn.

Die Sauerstoffträger in Abb. 9-19 2. Zyklon (DIVA) unterscheiden sich stark in der Korngröße. Einige wenige größere Partikel liegen vor, jedoch sehr viel mehr Partikel, die im Durchmesser unter 10 µm liegen. Letztgenannte weisen nur sehr geringe Fe- und O₂-Werte auf. Die großen Sauerstoffträger weisen einheitliche Fe- und O₂-Werte auf. Wenige Stellen im Kernbereich weisen für Eisen höhere und für Sauerstoff niedrigere Werte auf, die im Lichtmikroskop (s. Abb. 9-18 a) dunkler erscheinen. Insgesamt überwiegen die im Lichtmikroskop heller erscheinenden sauerstoffärmeren Bereiche.



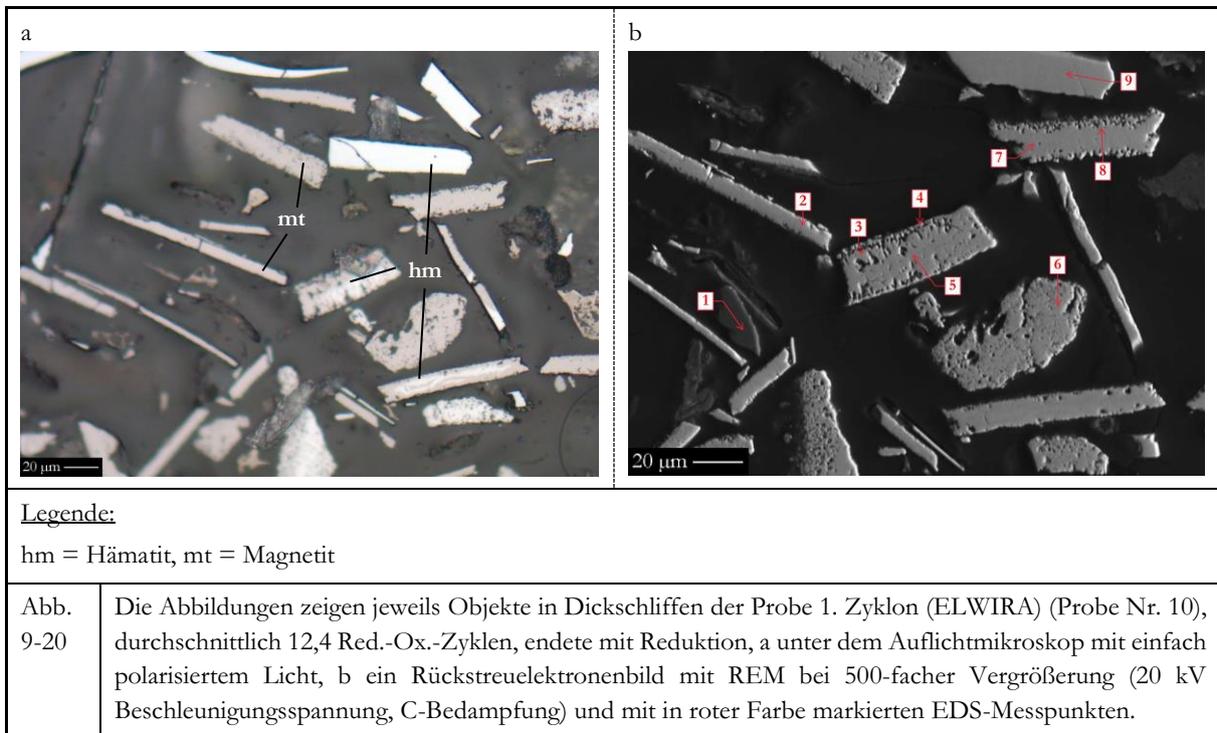
9.4.1.7 1. Zyklon (ELWIRA) nach durchschnittl. 12,4 Red.-Ox.-Zyklen im Versuchskraftwerk im Dickschliff

Die Messpunkte 2, 3, 6, 7, 8 bis 9 zeigen bei Analysen mit gemessenem O₂-Gehalt in Abb. 9-20 b (1. Zyklon (ELWIRA), Probe Nr. 10) hohe Fe-Konzentrationen zwischen 79,4 und 80,0 Gew.-% (s. Tab. 9-5). Im Messpunkt 4, im Zentrumsbereich eines Kornes, der unter dem Lichtmikroskop hell ist, war mit 78,1 Gew.-% Hämatit zu messen. Ein identischer Messwert zeigt sich in Messpunkt 9. Hier liegt hingegen ein vollständig aus Hämatit bestehendes Partikel vor. Im Messpunkt 4, der sich am Rand eines Kornes befindet, konnte ein mit 1,96 Gew.-% erhöhter Ca-Gehalt gemessen werden.

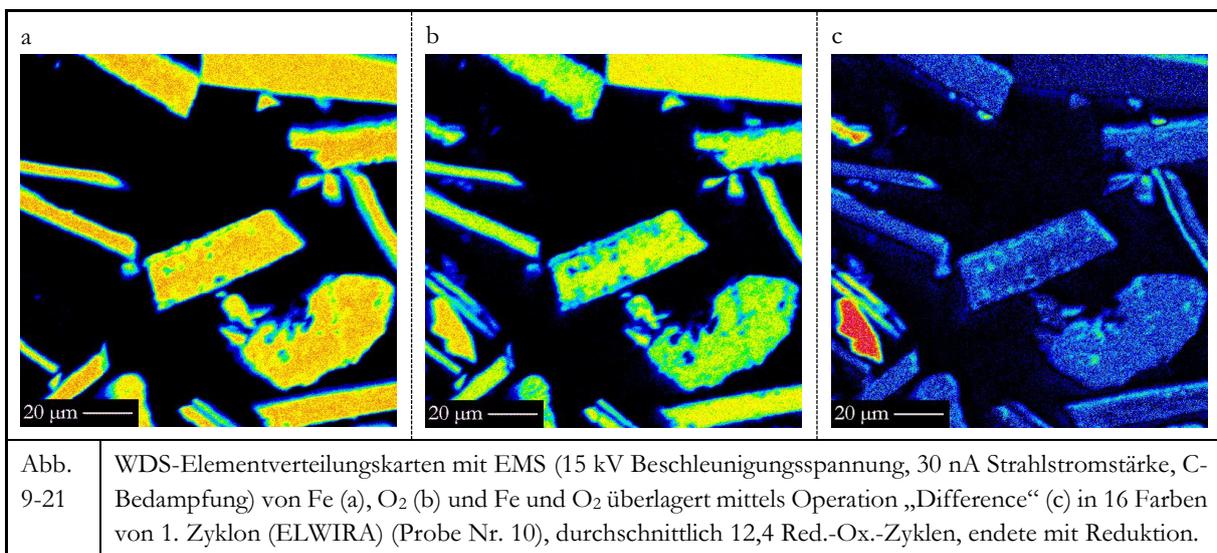
Auch bei dieser Probe deutet das Auftreten unterschiedlich stark reduzierter Sauerstoffträger darauf hin, dass sich diese unterschiedlich lang im betreffenden Brennstoff-/Reduktionsreaktor aufgehalten haben müssen, bevor sie in den 1. Zyklon (ELWIRA) transportiert wurden.

Eine zusätzliche Sichtung der grafisch erfassten EDS-Spektren zeigte bei keiner Probe einen dergestalt erhöhten Kohlenstoffpeak, der über die Peakhöhe der Kohlenstoffbedampfung deutlich

hinausging. Dies lässt den Schluss zu, dass die Sauerstoffträger bei der Reduktion keine Carbide gebildet haben.



Die Probe 1. Zyklon (ELWIRA) in Abb. 9-21 zeigt überwiegend homogene Sauerstoffträger mit hohen Fe- und geringeren O₂-Konzentrationen, die über einen gewissen Porenraum verfügen und unter dem Lichtmikroskop (s. Abb. 9-20 a) dunkler erscheinen. In einigen Partikeln, wie bei dem am rechten unteren Bildrand, befindet sich im Kern, der Form des Partikels folgend, ein Bereich mit hohen Fe- und höheren O₂-Gehalten, der unter dem Lichtmikroskop heller erscheint. Es handelt sich hierbei um Hämatit.



Die hier nicht abgebildete Elementverteilungskarte von Calcium zeigt, dass der im Messpunkt 4 (s. Abb. 9-20 b) erhöht auftretende Ca-Gehalt von Eisen und Sauerstoff überlagert wird. Der im gleichen Partikel am unteren Rand sichtbare Hohlraum zeigt eine Füllung aus Ca, nicht aber aus Sauerstoff oder Eisen.

Pro- Nr.	Ort der Proben- name	Finaler Red.-Ox. Zyklus endet mit	Anzahl der Red.-Ox.- Zyklen im Durchschnitt	Mess- punkt Nr.	O	Si	Al	Fe	Ca	K	Ti	Mn	Total (Gew.-%)	Anzahl der Mess. (n)
					(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)		
1	Bettmaterial (DIVA)	Oxidation	7,1	1	21,8	0,19	–	78,1	0,13	–	–	–	100	6
				2	19,9	0,19	0,09	79,8	0,18	–	–	–	100	5
				3	20,9	0,23	0,10	78,8	0,25	–	–	–	100	5
				4	20,1	0,16	0,12	79,4	0,30	–	–	–	100	5
				5	20,7	0,12	0,08	78,8	0,15	–	0,31	–	100	4
				6	22,8	0,16	0,12	74,4	0,29	–	69,1	–	100	3
				7	21,9	0,45	0,35	41,9	0,06	–	34,6	0,52	100	4
2	2. Zyklon (DIVA)	Oxidation	7,1	1	19,1	0,49	0,32	79,7	0,38	–	–	–	100	5
				2	21,9	0,17	0,15	77,6	0,23	–	–	–	100	7
				3	21,0	0,17	0,10	78,6	0,21	–	–	–	100	5
				4	21,3	0,16	0,08	78,3	0,24	–	–	–	100	8
				5	22,0	0,17	0,12	77,7	0,13	–	–	–	100	5
				6	21,7	0,19	0,16	78,0	0,10	–	–	–	100	7
				7	20,1	0,18	0,16	79,6	0,14	–	–	–	100	7
3	1. Zyklon (ELWIRA)	Reduktion	7,1	1	22,6	0,24	0,16	77,1	0,09	–	–	–	100	6
				2	45,6	53,2	0,21	1,01	–	–	–	100	2	
				3	23,1	0,27	0,12	76,2	0,27	–	–	–	100	5
				4	42,8	28,7	26,1	1,45	0,13	0,64	–	–	100	5
				5	20,3	–	0,10	79,3	0,30	–	–	–	100	5
				6	22,3	0,18	0,07	77,6	0,10	–	–	–	100	5
				7	20,7	0,72	0,63	77,1	0,73	–	–	–	100	8
6	Oberer Gasverschluss (DIVA)	Oxidation	12,4	1	21,2	0,09	0,16	77,8	0,72	–	–	–	100	4
				2	21,9	0,18	0,06	77,9	0,08	–	–	–	100	5
				3	21,1	0,17	0,09	78,5	0,26	–	–	–	100	5
				4	24,0	1,15	0,37	72,1	2,19	–	0,09	–	100	4
				5	22,0	0,12	0,10	77,8	–	–	–	–	100	4
				6	22,1	0,12	0,06	77,8	–	–	–	–	100	5
7	Unterer Gasverschluss (DIVA)	Oxidation	12,4	1	21,9	0,16	0,09	77,9	0,17	–	–	–	100	4
				2	21,9	0,17	0,09	77,8	0,14	–	–	–	100	4
				3	21,4	0,26	0,18	76,3	1,63	–	–	–	100	5
				4	20,2	0,54	0,18	78,8	0,28	–	–	–	100	5
				5	20,0	0,16	0,09	79,9	0,09	–	–	–	100	4
				6	20,0	0,19	0,08	79,8	0,10	–	–	–	100	4
8	2. Zyklon (DIVA)	Oxidation	12,4	1	21,6	0,19	0,09	78,0	0,24	–	–	–	100	6
				2	20,1	0,15	0,11	79,4	0,22	–	–	–	100	4
				3	21,8	0,16	0,09	78,0	0,19	–	–	–	100	4
				4	45,7	0,20	0,10	1,50	52,1	–	–	–	100	3
				5	21,2	–	0,15	78,4	0,35	–	–	–	100	5
				6	22,5	0,19	0,11	76,9	0,42	–	–	–	100	4
10	1. Zyklon (ELWIRA)	Reduktion	12,4	1	47,0	51,8	0,03	1,21	–	–	–	–	100	2
				2	19,7	0,17	0,16	79,9	0,07	–	–	–	100	4
				3	19,8	0,18	–	79,8	0,31	–	–	–	100	4
				4	22,4	0,29	0,25	75,1	1,96	–	–	–	100	5
				5	21,5	0,16	–	78,1	0,21	–	–	–	100	4
				6	19,9	0,18	0,08	79,4	0,55	–	–	–	100	4
				7	19,6	0,18	0,19	79,7	0,30	–	–	–	100	4
				8	19,6	–	0,14	80,0	0,20	–	–	–	100	4
				9	21,9	0,15	0,09	78,1	–	–	–	–	100	4

Tab. 9-5 EDS-Punktmessungen der MIOX ME400-Proben aus dem Versuchskraftwerk des IFK mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen).

Die Sauerstoffgehalte wurden gemessen.

Pro- be Nr.	Ort der Proben- nahme	Finaler Red.-Ox. Zyklus	Anzahl der Red.-Ox.- Zyklen im Durchschnitt	Mess- punkt Nr.	O (*)	Si	Al	Fe	Ca	K	Ti	Mn	Total (Gew.-%)	Anzahl der Mess. (n)
					(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)		
1	Betmaterial (DIVA)	Oxidation	7,1	1	30,1	0,16	–	69,8	0,11	–	–	–	100	6
				2	30,1	0,16	0,07	69,7	0,16	–	–	–	100	5
				3	30,1	0,20	0,09	69,6	0,22	–	–	–	100	5
				4	30,1	0,14	0,10	69,5	0,26	–	–	–	100	5
				5	30,1	0,10	0,07	69,4	0,14	–	0,28	–	100	4
				6	39,3	0,13	0,09	5,81	0,23	–	54,4	–	100	3
				7	35,1	0,36	0,29	34,8	0,05	–	28,8	0,43	100	4
2	2. Zyklon (DIVA)	Oxidation	7,1	1	30,3	0,41	0,26	68,6	0,32	–	–	–	100	5
				2	30,2	0,15	0,13	69,4	0,20	–	–	–	100	7
				3	30,2	0,15	0,09	69,4	0,19	–	–	–	100	5
				4	30,1	0,12	0,06	69,5	0,21	–	–	–	100	8
				5	30,1	0,09	0,06	69,6	0,12	–	–	–	100	5
				6	28,9	0,17	0,14	70,7	0,06	–	–	–	100	7
				7	30,1	0,04	0,13	69,6	0,12	–	–	–	100	7
3	1. Zyklon (ELWIRA)	Reduktion	7,1	1	30,1	0,21	0,14	69,6	0,08	–	–	–	100	6
				2	53,0	46,0	0,18	0,86	–	–	–	–	100	2
				3	30,2	0,24	0,11	69,2	0,25	–	–	–	100	5
				4	49,8	24,8	23,3	1,26	0,11	0,55	–	–	100	5
				5	30,1	–	0,08	69,6	0,26	–	–	–	100	5
				6	30,1	0,16	0,06	69,8	0,09	–	–	–	100	5
				7	30,5	0,61	0,54	67,6	0,64	–	–	–	100	8
6	Oberer Gasverschluss (DIVA)	Oxidation	12,4	1	30,1	0,08	0,14	69,0	0,63	–	–	–	100	4
				2	30,1	0,16	0,06	69,7	0,07	–	–	–	100	5
				3	30,1	0,15	0,08	69,6	0,23	–	–	–	100	5
				4	30,7	1,03	0,33	65,9	2,00	–	0,08	–	100	4
				5	30,1	0,11	0,09	69,7	–	–	–	–	100	4
				6	30,1	0,10	0,06	69,9	–	–	–	–	100	5
7	Unterer Gasverschluss (DIVA)	Oxidation	12,4	1	30,1	0,14	0,08	69,7	0,15	–	–	–	100	4
				2	30,1	0,15	0,08	69,7	0,13	–	–	–	100	4
				3	30,2	0,22	0,16	67,8	1,44	–	–	–	100	5
				6	30,3	0,45	0,16	68,9	0,24	–	–	–	100	5
				4	30,1	0,14	0,08	69,8	0,08	–	–	–	100	4
5	30,1	0,16	0,07	69,8	0,08	–	–	–	100	4				
8	2. Zyklon (DIVA)	Oxidation	12,4	1	30,1	0,17	0,08	69,6	0,21	–	–	–	100	6
				2	30,1	0,12	0,09	69,4	0,20	–	–	–	100	4
				3	30,1	0,14	0,07	69,7	0,16	–	–	–	100	4
				4	28,8	0,27	0,13	1,99	68,4	0,03	–	–	100	3
				5	30,1	–	0,12	69,5	0,31	–	–	–	100	5
				6	30,1	0,17	0,10	69,4	0,38	–	–	–	100	4
10	1. Zyklon (ELWIRA)	Reduktion	12,4	1	52,9	46,0	0,03	1,06	–	–	–	–	100	2
				2	30,2	0,14	0,13	69,5	0,06	–	–	–	100	4
				3	30,1	0,15	–	69,6	0,27	–	–	–	100	4
				4	30,2	0,25	0,22	67,5	1,76	–	–	–	100	5
				5	30,1	0,14	–	69,6	0,19	–	–	–	100	4
				6	30,1	0,15	0,07	69,3	0,48	–	–	–	100	4
				7	30,2	0,15	0,16	69,3	0,26	–	–	–	100	4
				8	30,1	–	0,12	69,6	0,17	–	–	–	100	4
				9	30,1	0,13	0,08	69,9	–	–	–	–	100	4

Tab. 9-6 EDS-Punktmessungen der MIOX ME400-Proben aus dem Versuchskraftwerk des IFK mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen).

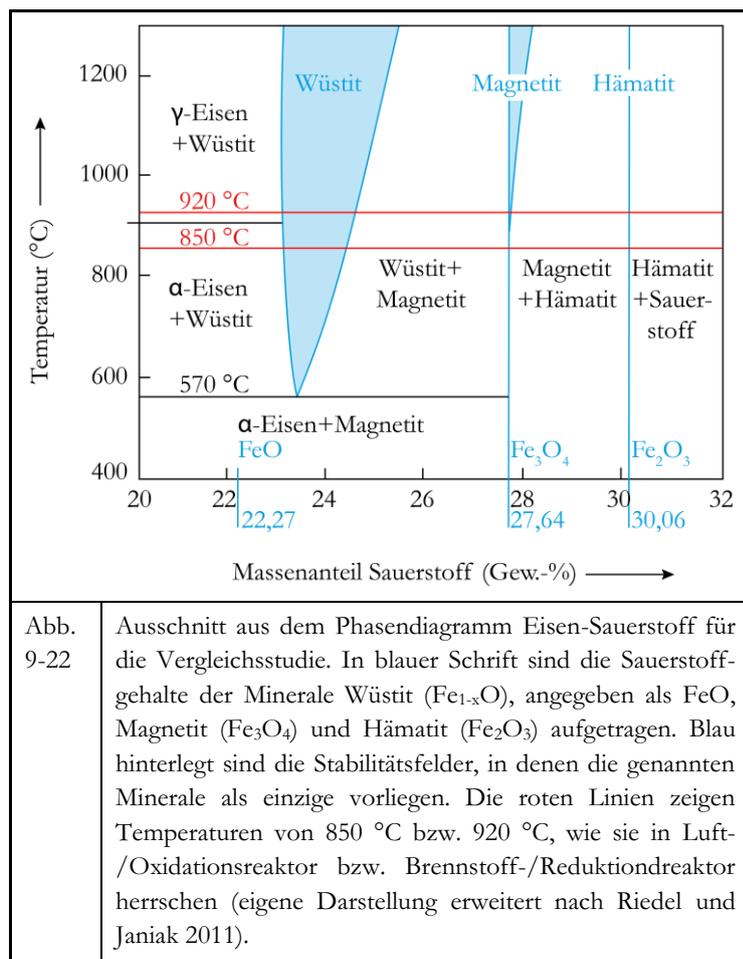
O (*): Die Sauerstoffgehalte wurden softwareseitig errechnet.

9.5 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse der Vergleichsstudie unter Kraftwerksbedingungen

Für die Vergleichsstudie im Versuchskraftwerk des IFK wurde als für diesen Untersuchungsschritt besonders qualifizierte Substanz die unaufbereitete Rohprobe MIOX ME400, Waldenstein (KMI) ausgewählt und realen CLC-Bedingungen unterzogen.

Das an den unterschiedlichen Stellen im Versuchskraftwerk genommene Probenmaterial von MIOX ME400, Waldenstein (KMI) wurde mit den Methoden der XRD (s. Kap. 9.1), Kohlenstoff-/Wasser-Analytik (s. Kap. 9.2), Auflichtmikroskopie (s. Kap. 9.3), Rasterelektronenmikroskopie am Streupräparat (s. Kap. 9.3) und am Dickschliff (s. Kap. 9.4), EDS-Punktmessungen mittels EMS (s. Kap. 9.4) und Aufnahme von WDS-Elementverteilungskarten (s. Kap. 9.4) untersucht. Die Ergebnisse ermöglichten den direkten Vergleich mit dem in der TGA untersuchten Probenmaterial und der unaufbereiteten Rohprobe. Die unaufbereitete Rohprobe weist einen Mineralbestand von lediglich 91 Gew.-% Hämatit, 5 Gew.-% Quarz und 4 Gew.-% Calcit auf (s. Tab. 9-2). Die in der Hauptstudie verwendete aufbereitete Rohprobe (92 Gew.-% Hämatit, 7 Gew.-% Quarz und 1 Gew.-% Calcit) (s. Tab. 6-7) weicht indes nur geringfügig von dem im Testkraftwerk benutzten Material ab, was den direkten Vergleich der Ergebnisse aus Haupt- und Vergleichsstudie zulässt. Der Vergleich erscheint sinnvoll, da die Proben aus dem Versuchskraftwerk mit Substanzen verunreinigt waren, die sich noch aus Versuchen in der Anlage befinden mussten, die vor dem Einsatz mit MIOX ME400, Waldenstein (KMI) dort getestet worden waren. Dies erklärt die Messung von Pseudobrookit (max. 4 Gew.-%), Rutil (max. 10 Gew.-%), Calcit (max. 62 Gew.-%), Calciumoxid (max. 15 Gew.-%), Anhydrit (max. 22 Gew.-%), Dolomit (max. 8 Gew.-%) und Periklas (max. 14 Gew.-%).

Auch der Mineralbestand der Kohle mit den Fremdbestandteilen Kaolinit (51 Gew.-%), Quarz (37 Gew.-%) und Calcit (12 Gew.-%), die insgesamt einen Anteil an der Kohle von nur ca. 7 Gew.-% haben, wie die Kohlenstoff-/Wasser-Analytik zeigte, erklären das Vorkommen der oben genannten Substanzen nicht (s. Tab. 9-1). Die Kohlenstoff-/Wasser-Analytik belegte im Vergleich mit der XRD bei den Proben Nr. 4, 5, 9, 11 und 12 das Vorhandensein großer Mengen an Carbonaten wie Calcit, weshalb sie nicht weiter untersucht wurden. Andere Proben, bei denen mittels der XRD keine oder geringe Carbonatanteile gemessen wurden, zeigten demnach einen Restkoksgehalt. Dies ist unbedenklich, da bewusst Kohle als Brennstoff ausgewählt worden ist, der in Kontakt mit den Sauerstoffträgern kommen sollte.



nach der Oxidation bei 19 zu 81 und nach der Reduktion bei 81 zu 19. Wiederum umgekehrt wurden bei der Oxidation von Magnetit im Luft-/Oxidationsreaktor bei 850 °C ca. 2 Gew.-% Sauerstoff von den tlw. reduziert vorliegenden Sauerstoffträgern aufgenommen, unabhängig von der Zahl an Red.-Ox.-Zyklen. Es ist denkbar, dass sich ein gewisser Anteil der Sauerstoffträger nur sehr kurz im jeweiligen Reaktor aufgehalten und daher die Gesamtmasse an Sauerstoffträgern nur tlw. oxidiert bzw. reduziert an den Messstellen nach den Reaktoren vorliegt. Im Gegensatz zu den Proben in der TGA (s. Tab. 8-12) konnten weder Wüstit noch elementares Eisen gemessen werden. Die Mineralphasenumwandlungen der Eisenoxide bewegen sich demnach gemäß Abbildung 9-22 ausschließlich zwischen den Masseanteilen von Sauerstoff zwischen 27,64 Gew.-% und 30,06 Gew.-% und folglich zwischen Magnetit und Hämatit. Lediglich in Abb. 9-12 (Probe Nr. 3) wurde an der Flanke eines einzigen Kornes elementares Eisen vermutet.

Auch trat keine Abscheidung von Kohlenstoff aus der Gasphase auf, was zur Bildung von Kohlenstoffschichten oder Carbiden, wie in der Hauptstudie beobachtet, hätte führen können. Dies wurde mittels Auswertung des Kohlenstoffpeaks in den grafisch erfassten EDS-Spektren überprüft. Bei jeder darauffolgenden Oxidation bildete sich aus dem in der Reduktion dargestellten Magnetit wieder Hämatit. Dies deckt sich mit den Reaktionen, die in der TGA stattgefunden haben,

Es zeigte sich, dass bei der Durchführung von CLC in der Testanlage bei der Reduktion die Sauerstoffträger ca. 2 Gew.-% Sauerstoff im Brennstoff-/Reduktionsreaktor (920 °C) abgeben, unabhängig von der Zahl an durchgeführten Red.-Ox.-Zyklen (7,1 bzw. 12,4) und die damit verbundene Umwandlung von Hämatit in Magnetit stattfindet, wenn auch nicht vollständig (s. Kap. 9.1): So liegt das Verhältnis von Magnetit zu Hämatit nach 7,1 Red.-Ox.-Zyklen an den besprochenen Messpunkten nach der Oxidation bei 11 zu 89 und nach der Reduktion bei 82 zu 18. Nach 12,4 Red.-Ox.-Zyklen liegt das Magnetit- zu Hämatit-Verhältnis

wenn auch bei der Reduktion im Versuchskraftwerk keine Umwandlung von Hämatit in Wüstit und schlussendlich elementares Eisen stattfand. Reaktionen von MIOX ME400, Waldenstein (KMI) mit den in den Reaktoren vorhandenen Mineralen Pseudobrookit, Rutil, Calcit, Calciumoxid, Anhydrit, Dolomit und Periklas waren nicht nachweisbar. An einigen wenigen Stellen, wie bei Probe Nr. 10, zeigten sich in den Elementverteilungskarten tlw. Überlagerungen von Eisen, Sauerstoff und Ca, die nicht zweifelsfrei erklärt werden können.

Die Auflichtmikroskopie zeigte, unterstützt durch EDS-Punktmessungen und WDS-Elementverteilungskarten, dass sich bspw. bei Probe Nr. 1 (s. Abb. 9-8) und allen untersuchten Proben (Proben Nr. 2, 6, 7 und 8), deren Red.-Ox.-Zyklus mit einer Oxidation endete, im Kornzentrum relik-tisch Magnetit befindet, der von Hämatit umgeben ist. Der Hämatit reichte bis zum Kornrand und bildete damit die Grenzfläche zur Ofenatmosphäre. Endete ein Red.-Ox.-Zyklus hingegen mit einer Reduktion (Proben Nr. 4 und 10), waren die Körner teilweise ganz in Magnetit umgewandelt worden. Ein Auftreten von relik-tischem Hämatit, auch im Kornzentrum, ließ sich hingegen auch beobachten. Dieser Vorgang ließ sich bereits bei den in der TGA im Zuge der Hauptstudie untersuchten Proben bestätigen.

Die Aufnahmen der Streupräparate lieferten ein mit den Abb. 8-20 3a, Abb. 8-20 3b, Abb. 8-20 5a und Abb. 8-20 5b aus der Hauptstudie vergleichbares Bild, so zeigten die Körner nach 7,1 Red.-Ox.-Zyklen und 12,4 Red.-Ox.-Zyklen viele kleine Poren an allen Kornrändern und damit eine sehr große Oberfläche, die für die Reaktivität der Sauerstoffträger verantwortlich ist. Möglicherweise bedingt durch Korn-Korn-Kollisionen oder Kollisionen mit Kraftwerksbauteilen, wurden die Oberflächen frei von Material gehalten, das die Reaktivität reduzieren könnte, wie bspw. Kohlenstoffschichten (s. Abb. 8-20 7a und 7b). Die Reaktivität ist laut Mayer et al. 2014, deren Studie die hier mineralogisch untersuchten Proben aus ingenieurwissenschaftlicher Sicht beschreibt, höher als die des bisherigen Referenzmaterials Ilmenit und zeigte damit auch einen höheren Brennstoffumsatz.

Die Ergebnisse der TGA waren somit vergleichbar mit aus der Testanlage gewonnenen, auch wenn die Reduktions- bzw. Oxidationsvorgänge an den Sauerstoffträgern im Versuchskraftwerk nicht vollständig abliefen und beachtet werden muss, dass die Temperaturen im Brennstoff-/Reduktionsreaktor des Versuchskraftwerks (ELWIRA) mit 920 °C etwas höher und im Luft-/Oxidationsreaktor (DIVA) mit 850 °C etwas niedriger gewählt wurden und es sich bei dem Brenngas nicht um CH₄, wie in der Thermowaage verwendet, sondern um ein Kohlevergasungsprodukt von Steinkohle, Göttelborn (IFK), direkt erzeugt im Brennstoff-/Reduktionsreaktor, handelte.

Die gewonnenen Erkenntnisse aus dem Vergleich implizieren, dass die bspw. bei den Proben Magnetit, Maphoha (RSA) und Roter Glaskopf, Toulkine (IMI) nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen in der Hauptstudie als Ergebnis der Abscheidung von Kohlenstoff aus der Gasphase in der TGA gebildete Deckschicht, die mehrere Partikel miteinander verbinden kann (s. o.), in der CLC-Testanlage aufgrund der Bewegung der Partikel in der Wirbelschicht nicht auftreten würde. Dies gilt ebenso für Reaktionen der Sauerstoffträger mit Kohlenstoff, die in der Testanlage nicht beobachtet werden. Sollten sich Partikel hingegen an vor Kollisionen geschützten Oberflächen im Kraftwerk anlagern und dort haften bleiben, könnten die in der TGA beobachteten Vorgänge an diesen Stellen gleichwohl ablaufen.

10 Synopse der CLC-Eignung

In dieser Arbeit sollten die folgenden drei Forschungsziele erreicht werden:

1. Es sollten sowohl gut verfügbare als auch wirtschaftlich geeignete natürliche Sauerstoffträger für CLC aufgezeigt werden. Ziel der Arbeit war damit die Identifikation umweltneutraler natürlicher Sauerstoffträger für CLC-Kraftwerke gemäß den Kriterien in Tab. 1-1.
2. Weiteres Forschungsziel war die Aufklärung der ablaufenden Prozesse der Red. und Ox.-Reaktionen bei den einzelnen Sauerstoffträgern unter simulierten Kraftwerksbedingungen in der TGA (Reaktoratmosphäre: Luft im Wechsel mit CH_4 , Temperatur: 900 °C, Druck: ca. 1013 hPa) und deren Visualisierung mittels mineralogischer Untersuchungsmethoden.
3. Die Erarbeitung eines für jeden möglichen Sauerstoffträger wiederholbaren Untersuchungsgangs mit gängigen mineralogischen Methoden zur Charakterisierung von Mineralen und Werkstoffen sollte aufgezeigt werden, um jeden Sauerstoffträger bereits vor seiner Einbringung ins Kraftwerk verlässlich auf seine Eignung prüfen zu können.

Diese Forschungsziele wurden, wie nachstehend erläutert, bearbeitet und erreicht.

Das Forschungsziel der **Erarbeitung eines für jeden möglichen Sauerstoffträger wiederholbaren Untersuchungsgangs** (s. o.) zeigte sich mit dem Vergleich der in der Thermowaage und in der Testanlage erzeugten Proben als erfüllt. Alle durchgeführten Untersuchungsschritte konnten einen Beitrag zur Charakterisierung der Sauerstoffträger und der ablaufenden Reaktionen leisten. Abhängig von der zur Verfügung stehenden Geräteausstattung sind analog dieser Arbeit folgende Schritte zu empfehlen:

Bei den nicht bildgebenden Verfahren sind dies XRD zur Ermittlung des Mineralbestands von Rohproben und in der Thermowaage erzeugten Proben, ebenso die RFA oder eine andere Art der Elementaranalyse zur Ermittlung der Elementkonzentrationen in den Rohproben, ergänzt durch die Kohlenstoff-/Wasseranalyse für die Ermittlung der C-, bzw. Wassergehalte der Rohproben. Zum Aufzeigen von Veränderungen durch Versuche in der Thermowaage sind zudem EDS-Punktmessungen mittels Elektronenstrahlmikroanalyse erforderlich. Der Mineralgehalt, insbesondere Kohlenstoff und Kohlenstoffverbindungen an der Kornoberfläche, lässt sich direkt mittels Mikro-Raman-Spektroskopie bestimmen. Bei den bildgebenden Verfahren zeigte sich das Rasterelektronenmikroskop zur Untersuchung von Dickschliffen und Streupräparaten als unverzichtbar. Die Auflichtmikroskopie lässt sich zu einem gewissen Teil durch Rasterelektronenmikroskopaufnahmen ersetzen. Auch sind WDS-Elementverteilungskarten nicht essentiell, sie können, bei einer

der Probe angepassten Spektrometerbelegung durch die Erfassung größerer Bereiche und die Visualisierung der Messergebnisse, einen großen Mehrwert ggü. EDS-Punktmessungen bieten, womit sich bei geeignet gewählter Auflösung sowohl lichtmikroskopische Bilder als auch Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Dickschliffen ersetzen lassen.

Die Mehrzahl der 12 in der Hauptstudie untersuchten Proben erfüllte die in Tab. 1-1 formulierten Kriterien für eine Eignung als Sauerstoffträger für CLC:

Sieben Proben zeigten einen Masseverlust von über 10 % bei der Reduktion und eine vergleichbare Gewichtszunahme bei der Oxidation (s. Kap. 8.1). Diese erfüllen folglich das Auswahlkriterium der sehr guten Sauerstofftransportkapazität und der hohen Reaktivität mit CH_4 (s. Tab. 1-1): **Magnetiterz, Maphopha (RSA), Magnetiterz, Thạch Khê (SGA), Roter Glaskopf, Toulkine (IMI), MIOX ME400, Waldenstein (KMI), Hämatiterz, Norwegen (DH), Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA) und Ilmeniterz, Capel (IFK)**. Die Proben Magnetiterz, Afrika (DH), Hämatiterz, Baffinland (SGA) und Hämatiterz, Sishen (TK) blieben mit unter 10 % Sauerstofftransportkapazität etwas hinter diesen Werten zurück, die Proben Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK) und Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA) mit ca. 3 % hingegen deutlich.

Alle Proben weisen nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen die Bildung einer Deckschicht auf, die den Kern der jeweiligen Partikel umhüllt. Bei den Proben Magnetiterz, Maphopha (RSA) und Roter Glaskopf, Toulkine (IMI) verbindet diese Deckschicht zahlreiche Körner miteinander. Insbesondere bei der Probe Hämatiterz, Norwegen (DH) sind in der Hauptmasse Hüllenbruchstücke zu erkennen (s. Abb. 8-21 6). Diese Erkenntnisse könnten die Verwendbarkeit der Proben Magnetiterz, Maphopha (RSA), Roter Glaskopf, Toulkine und Hämatiterz, Norwegen (DH) im Kraftwerk einschränken oder ihre Verweildauer in diesem reduzieren.

Bei keiner Probe konnten Hinweise auf ein Aufschmelzen oder ein mögliches Erweichen an der Partikeloberfläche gefunden werden. Demnach kann bestätigt werden, dass der Materialtransport innerhalb der einzelnen Partikel durch Diffusion abläuft und nicht durch Schmelzbildung. Die Abscheidung von Kohlenstoff aus der Gasphase (CH_4) kommt als weiterer Prozess hinzu.

Das Kriterium 10, das der direkten Weiterverwertbarkeit der verbrauchten Sauerstoffträger (s. Tab. 1-1), wurde von allen Proben der Hauptstudie erfüllt.

Besonders die Proben **MIOX ME400, Waldenstein (KMI), Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA) und Ilmeniterz, Capel (IFK)** lieferten umfassend betrachtet besonders gute Werte. MIOX ME400, Waldenstein (KMI) wurde daher für die Vergleichsstudie unter Kraftwerksbedingungen ausgewählt und weiter untersucht (siehe Kap. 9), welche die Eignung der Probe unter Realbedingungen uneingeschränkt empfahl.

11 Schlussfolgerungen

11.1 Theoretische Implikationen

In dieser Dissertationsschrift konnte an vielen Stellen ein wissenschaftlicher Erkenntniszuwachs generiert werden.

So wurden die vorliegenden 27 Erze, die für diese Arbeit aus einer großen Anzahl unterschiedlicher möglicher Sauerstoffträgermaterialien ausgewählt worden sind (s. Kap. 6.2), erstmals systematisch mit mineralogischen Methoden charakterisiert (s. Kap. 6). Diese Auswahl gibt zudem einen gewissen Rahmen vor, welche Arten von Eisenerzen für die wissenschaftliche Beprobung auf dem Weltmarkt beschaffbar sind. Die Erkenntnisse aus der Vorstudie, nach weiterer Eingrenzung auf 22 Proben, könnten materialwissenschaftlich von hohem Interesse sein, da die bearbeiteten Erze meines Wissens nach bislang nicht untersucht, geschweige denn einer TGA unterzogen worden sind. Auch die mit mineralogischen Methoden ermittelten Veränderungen, verglichen mit den aufbereiteten Rohproben, sind mit dieser Arbeit erstmals erfasst worden. Mit der Vorstudie (s. Kap. 7) wurde zudem die Voraussetzung für CLC-Versuche bis 1000 °C geschaffen. Es zeigte sich, dass alle 22 Erze beim Aufheizen nicht aufschmolzen, was sie für weitere Untersuchungen unter Kraftwerksbedingungen qualifiziert.

Die für die Hauptstudie (s. Kap. 8) ausgewählten 12 Proben unterschiedlicher Zusammensetzung wurden mit Ausnahme von MIOX ME400, Waldenstein (KMI) (vgl. Mayer et al. 2014) erstmals für CLC herangezogen. In Anbetracht dessen war zuvor unbekannt, ob die aufbereiteten Rohproben für den CLC-Prozess geeignet sind. Sieben von 12 Proben zeigen einen Masseverlust von über 10 % bei der Reduktion und einen vergleichbaren Wert bei der Oxidation (s. Kap. 8.1). Keine Probe verliert dabei weniger als 3 % ihres Gewichts. Somit konnten der Grundgesamtheit an Sauerstoffträgern 12 neue hinzugefügt werden. Von diesen weisen sieben eine sehr gute Sauerstofftransportkapazität und eine hohe Reaktivität mit CH₄ auf. Für alle 12 Substanzen konnten die während der Reduktion und der Oxidation in den Körnern ablaufenden chemischen Reaktionen erklärt werden (s. Kap. 10, basierend auf den Ergebnissen von Kap. 6 bis 9), was weitere Rückschlüsse zulässt, die sich auf Erze vergleichbarer mineralogischer Zusammensetzung übertragen lassen. Dies wird belegt durch die Ähnlichkeit der ablaufenden Reaktionen in den Proben.

Die **Klasse der Magnetit-dominierten Eisenerze** ließ sich weiter in zwei Gruppen unterteilen: So weist die Probe Magnetiterz, Maphopha (RSA) ggü. den anderen Magnetit-dominierten Eisenerzen einen signifikanten Ilmenitgehalt auf.

Eine weitere Gruppe innerhalb der Klasse der Magnetit-dominierten Eisenerze bilden die Proben Magnetiterz, Thạc Khê (SGA) (zusätzl. 16 Gew.-% Dolomit), Magnetiterz, Afrika (DH) (zusätzl. 7 Gew.-% Quarz, korrigiert) und Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK) (zusätzl. 7 Gew.-% Hämatit und 7 Gew.-% Quarz, korrigiert).

Die dritte Gruppe bilden die Proben aus der **Klasse der Hämatit-dominierten Eisenerze**, die in der Rohprobe sehr viel Hämatit (maximal 98 Gew.-%) und mit maximal 6 Gew.-% niedrige Quarzgehalte (Hämatiterz, Baffinland (SGA), Hämatiterz, Sishen (TK) und Hämatiterz, Norwegen (DH)) aufweisen, teilweise auch zusätzlich mit 1 Gew.-% wenig Calcit (MIOX ME400, Waldenstein (KMI)) oder Calcit (10 Gew.-%) und Dolomit (2 Gew.-%) (Roter Glaskopf, Toulkine (IMI)) zusammen mit den Proben der **Nebengestein-dominierten Eisenerze** Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA) mit sehr viel Quarz (43 Gew.-%, korrigiert), 38 Gew.-% Magnetit und 19 Gew.-% Hämatit und Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA), die mit 49 Gew.-% einen hohen Goethitgehalt zeigt, neben 28 Gew.-% Quarz (korrigiert) und 11 Gew.-% Siderit, wie auch 7 Gew.-% Chlorit.

Zur vierten Gruppe lässt sich Ilmeniterz, Capel (IFK) aus der **Klasse der Ilmenit-dominierten Eisenerze**, das in der Rohprobe 87 Gew.-% Ilmenit, 7 Gew.-% Rutil und 6 Gew.-% Hämatit enthält, zählen.

Mit den angewandten Versuchsparametern, wie bspw. der Wahl der Ofentemperatur von 900 °C und CH₄ als Brenngas, werden durch die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen chemischen Reaktionen und Prozesse des Materialtransports die aktuelle Forschungslage erweitert. Mit einer Vielzahl bildgebender und nicht bildgebender Verfahren konnten diese Reaktionen und Prozesse visualisiert und verifiziert werden.

Wurde Magnetit mit Ilmenit im Verhältnis 1 zu 4 nachgewiesen, wie bei der Probe Magnetiterz, Maphopha (RSA) aus der ersten Gruppe, entstand nach einer Reduktion als letzter Phase eines Red.-Ox.-Zyklus bei allen Versuchen sehr viel elementares Eisen. Nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen und einer verlängerten Reduktionsdauer bildete sich zudem Cohenit mit Kohlenstoff aus dem Brenngas. Ilmenit war bereits beim Aufheizen in Hämatit und Rutil (TiO₂) zerfallen, woraus sich Pseudobrookit (Fe₂TiO₅) bildete. Der ursprünglich vorhandene Magnetit begann sich parallel dazu in Hämatit umzuwandeln. Durch die sich direkt anschließende Reduktion reagierte der neu entstandene Hämatit wieder zu Magnetit, über Wüstit zum elementaren Eisen und durch den vorhandenen Kohlenstoff aus dem Brenngas bei langer Reduktionsdauer unter erneuter Gewichtszunahme zu Cohenit, wie dies nach 0,5 Red.-Ox.-Zyklen der Fall war. Nach einer Oxidation als letzter Phase eines Red.-Ox.-Zyklus entstand in der Hauptmasse immer ein hoher Hämatitanteil, zudem lagen Pseudobrookit und Rutil vor. Pseudobrookit kann sich bei der Reduktion wieder in Hämatit und

Rutil umwandeln. Rutil bleibt dabei als titanhaltiges Endprodukt der Reduktion übrig, wird aber in die Reaktion mit Eisenoxid zu Pseudobrookit wieder mit einbezogen. Rutil ist demnach in der vorliegenden Probe durchaus eine CLC-aktive Komponente. Zudem bildete sich eine Art Schalenbau mit Ti-reichem Kern aus, welcher von einer eisendominierten Hülle umgeben wird.

Bei Mineralzusammensetzungen, die der zweiten Gruppe entsprechen, liegt bei vollständig abgelaufener Reduktion als letzter Phase eines Red.-Ox.-Zyklus elementares Eisen vor, welches sich über die Zwischenstufen Wüstit und Magnetit Hämatit bildete. Bis zu welcher Mineralphase die Reaktionen ablaufen, ist abhängig von der Reduktionsdauer (vgl. auch Mattisson et al. 2001b). Nach einer Oxidation als letzter Phase eines Red.-Ox.-Zyklus liegt in der Hauptmasse Hämatit vor, woraus sich elementares Eisen in umgekehrter Richtung über Wüstit und Magnetit bildete.

Ist Hämatit mit geringem Magnetit- oder Goethitgehalt (α -FeOOH) nachweisbar, wie bei den Proben der dritten Gruppe, fand eine Umwandlung von Magnetit in Hämatit durch den Einbau von Sauerstoff aus der die Probe umgebenden Luftatmosphäre ins Kristallgitter des Probenmaterials statt, bei letzterer eine Entwässerung des Goethits und folglich die Bildung von Hämatit. Bei der darauffolgenden Reduktion erfolgte die Abgabe von Sauerstoff und eine damit verbundene Umwandlung von Hämatit über Magnetit und Wüstit zum elementaren Eisen.

Bei einer Probenzusammensetzung von Ilmenit und Rutil im Verhältnis 9 zu 1 (Ilmeniterz, Capel (IFK)), wie bei Proben aus der vierten Gruppe, verlief die Umwandlung von Ilmenit beim Aufheizen analog Magnetiterz, Maphopa (RSA). Bei einer Reduktion als letzter Phase eines Red.-Ox.-Zyklus entsteht viel elementares Eisen. Es traten auch bei dieser Probe Reaktionen zwischen Eisen und Kohlenstoff auf, so bildete sich bei lang gewählter Reduktionsdauer Cohenit. Auch Graphit konnte sich an der Kornoberfläche abscheiden. Nach einer Oxidation als letzter Phase eines Red.-Ox.-Zyklus lagen bei höherer Zyklenzahl Rutil, Hämatit und Pseudobrookit vor. Der Rutilgehalt schwankte deutlich zwischen Oxidation und Reduktion, was die CLC-Aktivität von Rutil, wie auch von Titanoxid (Ti_3O_5), das sowohl nach Oxidationen als auch Reduktionen nachgewiesen werden konnte, bestätigt. Die Probe zeigte bereits nach 5,0 Red.-Ox.-Zyklen die Bildung einer Fe-reicheren Hülle um einen Ti-reicheren Kern und nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen eine weitere Zunahme des Fe-Gehalts an den Oberflächen dieser Hüllschicht bis zum Auftreten elementaren Eisens (vgl. auch Adánez et al. 2010).

Die vorliegende Arbeit untersucht darüber hinaus ausgewiesene und spezielle Sonderfälle, bei denen belegt werden konnte, dass abhängig von der gewählten Reduktionsdauer und dem Vorliegen elementaren Eisens an der Oberfläche dieses mit dem aus dem Brenngas stammenden Kohlenstoff

zu Cohenit, einem Eisencarbid, reagieren kann. Bei sehr langer Reduktion können zudem Varietäten des Kohlenstoffs, wie bspw. amorpher Kohlenstoff, Graphit und Graphen, als Abscheidung aus der Gasphase auf den Körnern entstehen. Bei der Probe Ilmeniterz, Capel (IFK) (Probe Nr. 4) bspw. konnte nach erneuten Oxidieren zuerst ein Masseverlust gemessen werden, der darauf schließen lässt, dass der Kohlenstoff wieder vollständig in die Gasphase überführt wurde, was zudem zu einem geringen Anstieg der Ofentemperatur führte (vgl. Cuadrat et al. 2012). Dass der Sauerstoffträger weiterhin reaktionsfähig war, kann dadurch belegt werden, dass bei der Oxidation nach dem beschriebenen Masseverlust eine erneute Massezunahme erfolgte. Mittels Mikro-Raman-Spektroskopie konnte die Abscheidung von Kohlenstoff an den Kornoberflächen aus der Gasphase bei zahlreichen Proben nachgewiesen werden. Allein Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA) und Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA) zeigen diese Abscheidung nicht. Bei Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA) konnte hingegen nach 14,5 Red.-Ox.-Zyklen Fayalit nachgewiesen werden, der sich aus Quarz und Eisen gebildet haben dürfte, auf der Kornoberfläche ließ sich hingegen kein Kohlenstoff feststellen.

Einen Erkenntniszuwachs liefert auch das entwickelte Verfahren zur Darstellung von Thermogrammen in Tabellenform. Hiermit ist es möglich, eine Vielzahl von Daten kompakt darzustellen und präzise Vergleiche des Verhaltens der untersuchten Substanzen durchzuführen.

Besonders auch die Kombination unterschiedlicher mineralogischer Untersuchungsverfahren als für jeden möglichen Sauerstoffträger wiederholbaren Untersuchungsgang zur vollständigen Charakterisierung und Prüfung seiner Eignung im Kraftwerk durch Versuche mittels TGA bietet einen großen Mehrwert für kommende Forschungen, gerade was die oftmals nicht gegebene Vergleichbarkeit von Messwerten betrifft.

In der Vergleichsstudie unter Kraftwerksbedingungen (s. Kap. 9) zeigten sich keine Reaktionen von MIOX ME400, Waldenstein (KMI) mit Pseudobrookit, Rutil, Willemseit, Quarz, Calcit, CaO oder Anhydrit und damit einerseits aus der Kohle und andererseits aus Verunreinigungen des Kraftwerks stammenden Substanzen (vgl. jedoch Keller et al. 2014 zu Reaktionen aus Kohle mit Sauerstoffträgern), was impliziert, dass die Reaktionen in MIOX ME400, Waldenstein (KMI) ungestört ablaufen können.

11.2 Praktische Implikationen

Die vorliegende Arbeit legt bei der Auswahl der untersuchten Sauerstoffträgermaterialien neben der Kraftwerkseignung besonderen Wert auf Wirtschaftlichkeit, Umweltneutralität und direkte Weiterverwertbarkeit der verbrauchten Sauerstoffträger (s. Tab. 1-1). Die Kosten für natürliche liegen deutlich unter denen synthetisch hergestellter Sauerstoffträger. Dem wirtschaftlichen Erfolg natürlicher Sauerstoffträger trägt zudem bei, dass diese nach der Verwendung im Kraftwerk direkt verhüttet werden können, was bei synthetisch hergestellten nicht zwangsläufig der Fall sein muss. Die Weiterverwertbarkeit ist für alle 12 Sauerstoffträger der Hauptstudie gegeben.

Auch stellten diese 12 Sauerstoffträger ihre Funktionsfähigkeit mit CLC erfolgreich unter Beweis. Dies impliziert, dass eine Vielzahl unterschiedlichster Eisenerze für CLC verwendet werden kann, solange die Auswahlkriterien der Tab. 1-1 für diese erfüllt sind. Legt man jedoch die Anforderungskriterien zugrunde, verbleiben die sieben Erze (Magnetiterz, Maphopha (RSA), Magnetiterz, Thàch Khê (SGA), Roter Glaskopf, Toulkine (IMI), MIOX ME400, Waldenstein (KMI), Hämatiterz, Norwegen (DH), Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA), Ilmeniterz, Capel (IFK)) als optionale Sauerstoffträger für CLC.

Den bedeutendsten Beitrag leistet die Arbeit mit natürlichen Sauerstoffträgern für den Klimaschutz. So wird die Produktion von Stickoxiden prozessbedingt vermieden, der Wirkungsgradverlust liegt bei theoretisch 2 bis 3 % (vgl. VGB PowerTech e. V. 2004, S. 46), aber auch das erzeugte CO₂ ist so rein, dass es direkt eingelagert oder bspw. für die Methanisierung weiterverwertet werden kann und daher nicht der Atmosphäre zugeführt wird. Durch den direkten Einsatz von Biomasse oder aus Biomasse erzeugtem Brenngas kann der Atmosphäre CO₂ dauerhaft entzogen und der durch CO₂ verursachte Treibhauseffekt auf ein niedrigeres Niveau gebracht werden, was wiederum zu niedrigeren Temperaturen an der Erdoberfläche führt. Dies gelingt nur, wenn die Verbrennungstechnologie niedrige Strompreise garantiert oder wenn die Kosten für CO₂-Emissionsrechte einen kritischen Punkt übersteigen, der den Bau von CLC-Kraftwerken sinnvoll erscheinen lässt.

Ein weiterer Punkt ist die Bedeutung von CLC für die Zukunft der Verstromung fossiler Energieträger. Durch CLC mit natürlichen eisenhaltigen Sauerstoffträgern kann Klimaschutz auch in Drittwelt- oder Schwellenländern gelingen, in denen sowohl Kohle oder Erdgas als fossile Energieträger als auch Eisenerze gefördert werden, wenn diese zur Stromproduktion kombiniert und die verbrauchten Sauerstoffträger nach direkter Entnahme aus dem Kraftwerksprozess zu Roheisen verhüttet werden, solange diese noch heiß sind.

Der niedrige Preis der in dieser Arbeit untersuchten und als Sauerstoffträger für CLC empfohlenen Materialien sollte entscheidend dazu beitragen, die CLC-Technologie überhaupt erst bis zur Marktfähigkeit weiter zu entwickeln. Es ist daher erwartbar, dass CLC mit natürlichen Sauerstoffträgern den Weg vom reinen Teststadium zur realen Anwendung, der Stromerzeugung, findet.

11.3 Limitationen der Arbeit und Empfehlungen für zukünftige Forschungen

Die Arbeit weist diverse Limitationen auf, die einerseits mit der Ausstattung der verwendeten Thermowaage zusammenhängen, andererseits mit dem Sachverhalt, dass es noch sehr wenige CLC-Versuchsanlagen weltweit gibt. Dies schränkt Möglichkeiten sehr ein, neue Sauerstoffträger unter realen Kraftwerksbedingungen testen zu können.

Der limitierende Faktor der TGA mittels Thermowaage besteht darin, dass die Sauerstoffträger während der Messung nicht bewegt und Kollisionen von Körnern miteinander, Wärmetauscherrohren etc. nicht nachgebildet werden können, wie das unter Realbedingungen im Kraftwerk in einer Wirbelschicht der Fall wäre.

Auch die fehlende Möglichkeit, Wasserdampf mit dem Brenngas zusammen einzubringen, ist ein limitierender Faktor. Bei der Verwendung von Methan entsteht indes Wasser, so dass sehr wohl Wasserdampf in Kontakt mit den Proben kommt.

Das Testkraftwerk des IFK wurde für die Vergleichsstudie unter Kraftwerksbedingungen (s. Kap. 9) mit 850 °C beim Luft-/Oxidationsreaktor und mit 920 °C beim Brennstoff-/Reduktionsreaktor gefahren. In der TGA sind aufgrund der Bauweise der Ofenheizung und der daraus resultierenden Trägheit der Temperatureinstellung keine schnellen Temperaturwechsel möglich.

Ein weiterer limitierender Faktor ist der Messbereich der Thermowaage. Teilweise musste relativ wenig Probenmaterial eingewogen werden, damit deren Messgrenze nicht erreicht wurde. Dies kann zu dem Problem führen, dass nicht ausreichend Material für die sich der TGA anschließenden mineralogischen Untersuchungen erzeugen lässt.

Sinnvoll kann auch die Erfassung der Zusammensetzung des Gases sein, das aus der Thermowaage abgepumpt wird, um anhand dieser feststellen zu können, wie stark die Reaktion der Sauerstoffträger mit dem Brenngas oder der verwendeten Luft verlaufen ist.

Zu empfehlen wäre die Beprobung der für geeignet erscheinenden natürlichen Sauerstoffträger bei höheren Temperaturen in der TGA. Höhere Temperaturen haben einen positiven Einfluss auf den Gesamtwirkungsgrad des Kraftwerks. Auch wären Tests mit größeren Partikeln und besonderen Kornformen denkbar.

Eine TGA mit angeschlossener Vergrößerungsoptik, welche die Möglichkeit der direkten Beobachtung der in der Probenaufnahme ruhenden Sauerstoffträger während der Versuche erlaubte, könnte dazu beitragen, die durch die Ofenatmosphäre induzierten Oberflächenveränderungen von

diesen bei der Arbeitstemperatur zu erfassen. In dieser Arbeit war die Beobachtung auf erkaltete Partikel beschränkt.

Empfehlenswert wäre zudem, die für geeignet erscheinenden natürlichen Sauerstoffträger in einem CLC-Kraftwerk zu testen, um die Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen der TGA zu überprüfen.

Zukünftige Forschungen könnten sich zudem mit all den Substanzen aus der Vorstudie befassen, die eine grundsätzliche Eignung aufweisen, denen sich diese Arbeit aufgrund der Themeneingrenzung, dem Gerechtwerden der Anforderungskriterien laut Tab. 1-1, nicht widmen konnte. Auch wäre die Beprobung von Mischungen unterschiedlicher Sauerstoffträger denkbar. So könnte dadurch eine Verbesserung bestimmter gewünschter Eigenschaften zu erzielen sein, was zu untersuchen ein lohnendes Forschungsfeld darstellt.

Literaturverzeichnis

- Adánez, J.; de Diego, L. F., García-Labiano, F. (2004): Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion. In: *Energy & Fuels*, 18/2, S. 371-377.
- Adánez, J.; Cuadrat, A.; Abad, A.; Gayán, P.; de Diego, L. F.; García-Labiano, F. (2010): Ilmenite activation during consecutive redox cycles in chemical-looping combustion. In: *Energy & Fuels*, 24, S. 1402-1413.
- Adánez, J.; Abad, A.; García-Labiano, F.; Gayán, P.; de Diego, L. F. (2012): Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies. In: *Progress in Energy and Combustion Science*, 38/2, S. 215-282.
- Allmann, R.; Kern, A. (2003): Röntgenpulverdiffraktometrie: Rechnergestützte Auswertung Phasenanalyse und Strukturbestimmung. 2. korr. und erw. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer.
- Andruleit, H. (2015): Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit von Energierohstoffen: Energiestudie 2015. Hannover: BGR.
- Anthony, J. W.; Bideaux, R. A.; Bladh, K. W.; Nichols, M. C. (2018a): Iron. In: Anthony, J. W.; Bideaux, R. A.; Bladh, K. W.; Nichols, M. C. (Hrsg.): *Handbook of Mineralogy*. Chantilly (VA), USA: Mineralogical Society of America. verfügbar über <<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/iron.pdf>> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).
- (2018b): Magnetite. Chantilly (VA), USA, verfügbar über <<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/magnetite.pdf>> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).
- (2018c): Hematite. Chantilly (VA), USA, verfügbar über <<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/hematite.pdf>> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).
- (2018d): Wüstite. Chantilly (VA), USA, verfügbar über <<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/wustite.pdf>> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).
- (2018e): Cohenite. Chantilly (VA), USA, verfügbar über <<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/cohenite.pdf>> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).
- (2018f): Goethite. Chantilly (VA), USA, verfügbar über <<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/goethite.pdf>> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).
- (2018g): Siderite. Chantilly (VA), USA, verfügbar über <<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/siderite.pdf>> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).
- (2018h): Fayalite. Chantilly (VA), USA, verfügbar über <<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/fayalite.pdf>> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).
- (2018i): Ilmenite. Chantilly (VA), USA, verfügbar über <<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/ilmenite.pdf>> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).
- (2018j): Pseudobrookite. Chantilly (VA), USA, verfügbar über <<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/pseudobrookite.pdf>> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).
- (2018k): Rutile. Chantilly (VA), USA, verfügbar über <<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/rutile.pdf>> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).
- (2018l): Quartz. Chantilly (VA), USA, verfügbar über <<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/quartz.pdf>> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).

- (2018m): Graphite. Chantilly (VA), USA, verfügbar über <<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/graphite.pdf>> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).
- (2018n): Calcite. Chantilly (VA), USA, verfügbar über <<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/calcite.pdf>> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).
- (2018o): Dolomite. Chantilly (VA), USA, verfügbar über <<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/dolomite.pdf>> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).
- (2018p): Periclase. Chantilly (VA), USA, verfügbar über <<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/periclase.pdf>> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).
- (2018q): Biotite. Chantilly (VA), USA, verfügbar über <<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/biotite.pdf>> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).
- (2018r): Fluorite. Chantilly (VA), USA, verfügbar über <<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/fluorite.pdf>> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).
- (2018s): Kaolinite. Chantilly (VA), USA, verfügbar über <<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/kaolinite.pdf>> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).
- (2018t): Anhydrite. Chantilly (VA), USA, verfügbar über <<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/anhydrite.pdf>> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).
- Baumann, L.; Leeder, O. (1991): Einführung in die Auflichtmikroskopie. 1. Aufl. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.
- Berguerand, N. (2009): Design and Operation of a 10 kW_{th} Chemical-looping combustor for solid fuels. Dissertation, Göteborg, Chalmers University of Technology.
- Berguerand, N.; Lyngfelt, A. (2008): The use of petroleum coke as fuel in a 10 kW_{th} chemical-looping combustor. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2/2, S. 169-179.
- Berguerand, N.; Lyngfelt, A. (2009): Operation in a 10 kW_{th} chemical-looping combustor for solid fuel – Testing with a Mexican petroleum coke. In: *Energy Procedia*, 1/1, S. 407-414.
- Biermann, H.; Weidner, A. (2014): Moderne Methoden der Rasterelektronenmikroskopie. In: Biermann, H.; Krüger, L. (Hrsg.): *Moderne Methoden der Werkstoffprüfung*. 1. Aufl. Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapur, Toronto: Wiley-VCH.
- Biermann, H.; Krüger, L. (2014): *Moderne Methoden der Werkstoffprüfung*. 1. Aufl. Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapur, Toronto: Wiley-VCH.
- Binder, H. H. (1999), *Lexikon der chemischen Elemente: Das Periodensystem in Fakten Zahlen und Daten*. Stuttgart, Leipzig: Hirzel.
- Bittermann, P. (2013): Folgeentwicklungen der Ammoniaksynthese. Heidelberg, verfügbar über <<http://www.chemietechnik.de/folgeentwicklungen-der-ammoniaksynthese>> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).
- Bowman, A. B.; Kwakye, G. F.; Hernández, E. H.; Aschner, M. (2014): The role of manganese in neurodegenerative diseases | Die Rolle von Mangan bei neurodegenerativen Erkrankungen. In: *Perspectives in Medicine*, 2/1-4, S. 91-108.
- Brouwer, P. (2003): *Theory of XRF: Getting acquainted with the principles*. Almelo: PANalytical.
- Buhre, B. J. P.; Elliott, L. K.; Sheng, C. D.; Gupta, R. P.; Wall, T. F. (2005): Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation. In: *Progress in Energy and Combustion Science*, 31/4, S. 283-307.

- Cameca (2008): SX100 Electron Probe MicroAnalyser. Gennevilliers Cedex, verfügbar über <http://www.icmpe.cnrs.fr/IMG/pdf/sx_100_synoptic_poster.pdf> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).
- Copeland, R. J.; Alptekin, G.; Cesario, M.; Gershanovich, Y. (2000): A novel CO₂ separation system. Washington, D.C, Oak Ridge, Tenn.: United States. Dept. of Energy; Distributed by the Office of Scientific and Technical Information, U.S. Dept. of Energy.
- Cuadrat, A.; Abad, A.; García-Labiano, F.; Gayán, P.; de Diego, L. F.; Adánez J. (2012a): Effect of operating conditions in Chemical-Looping Combustion of coal in a 500Wth unit. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 6, S. 153–163.
- Cuadrat, A.; Abad, A.; Adánez, J.; de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Gayán, P. (2012b): Behavior of ilmenite as oxygen carrier in chemical-looping combustion. In: *Fuel Processing Technology*, 94/1, S. 101-112.
- Czichos, H. (1991): Hütte: Die Grundlagen der Ingenieurwissenschaften In: Czichos, H. (Hrsg.): Hütte: Die Grundlagen der Ingenieurwissenschaften. 21. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer.
- Czichos, H. (1991): Hütte: Die Grundlagen der Ingenieurwissenschaften. 21. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer.
- Demtröder, W. (2015): Laser spectroscopy 2: Experimental techniques. 5. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer.
- Deutsche Börse AG (2018): Eisenerz. Frankfurt am Main, verfügbar über <<http://www.boerse-frankfurt.de/rohstoffe/eisenerzpreis>> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).
- Effenberger, H. (2000): Dampferzeugung. Berlin, Heidelberg: Springer.
- Falbe, J.; Regitz, M. (1999): Römpp kompakt Basislexikon Chemie. Stuttgart, New York: Thieme.
- Fossdal, A.; Bakken, E.; Øye, B. A.; Schøning, C.; Kaus, I.; Mokkelbost, T.; Larring, Y. (2011): Study of inexpensive oxygen carriers for chemical looping combustion. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5/3, S. 483-488.
- Geldart, D. (1973): Types of gas fluidization. In: *Powder Technology*, 7/5, S. 285-292.
- Gerland, P.; Raftery, A. E.; Sevcíková, H.; Li, N.; Gu, D.; Spoorenberg, T.; Alkema, L.; Fosdick, B. K.; Chunn, J.; Lalic, N.; Bay, G.; Buettner, T.; Heilig, G. K.; Wilmoth, J. (2014): World population stabilization unlikely this century. In: *Science*, 346/6206, S. 234-237.
- GESTIS-Stoffdatenbank (2018a): Nickeloxid. Berlin, verfügbar über <http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/001230.xml> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).
- (2018b): Mangan, Pulver. Berlin, verfügbar über <http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/008200.xml> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).
- (2018c): Eisen, Pulver. Berlin, verfügbar über <http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/008210.xml> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).
- (2018d): Eisen(III)-oxid. Berlin, verfügbar über <http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/001860.xml> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).
- (2018e): Eisen(II,III)-oxid. Berlin, verfügbar über <http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/003170.xml> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).
- (2018f), Mangan(IV)-oxid. Berlin, verfügbar über <http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/003240.xml> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).

- (2018g): Mangan(III)-oxid. Berlin, verfügbar über <http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/005330.xml> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).
- Ghiorso, M. S.; Sack, R. O. (1991): Thermochemistry of the oxide minerals. In: *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 25/1, S. 221-264.
- Gu, H.; Shen, L.; Xiao, J.; Zhang, S.; Song, T. (2011): Chemical Looping Combustion of Biomass/Coal with Natural Iron Ore as Oxygen Carrier in a Continuous Reactor. In: *Energy Fuels*, 25, S. 443-455.
- Gupta, S. K.; Rajakumar, V.; Grieveson, P. (1989): Phase Relationships in the System Fe-Fe₂O₃-TiO₂ at 700 and 900 °C. In: *Canadian Metallurgical Quarterly*, 28/4, S. 331-335.
- Hasse, S. (2007): Gießerei-Lexikon. 19. [überarb.] Aufl., Ausg. 2008, Berlin: Schiele & Schön.
- Hedvall, J. A. (1953): Über die thermische Zersetzung von Dolomit. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 272/1-4, S. 22-24.
- Hein, D.; Krumm, W.; Schwebel, G. L. (2011): Verfahren und Vorrichtung zur Emissionsminderung und Energieeinsparung bei der Verhüttung oxidhaltiger Erze. Patent, DE 102009038052 A1, verfügbar über <<https://patents.google.com/patent/DE102009038052A1/de>> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).
- Hirschberg, H. G. (2014): Handbuch Verfahrenstechnik und Anlagenbau: Chemie Technik Wirtschaftlichkeit. 1. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer.
- Hossain, M. M.; Quddus, M. R.; de Lasa, H. I. (2009): Gasification of Biomass and CO₂ Capture Using Chemical Looping Combustion. Nashville, TN, USA, AIChE Annual Meeting, 8.-13. 11. 2009.
- Hoteit, A.; Forret, A.; Pelletant, W.; Roesler, J.; Gauthier, T. (2011): Chemical Looping Combustion with Different Types of Liquid Fuels. In: *Oil & Gas Science and Technology— Rev. IFP Energies nouvelles*, 66/2, S. 193-199.
- Hulpke, H.; Koch, H. A.; Nießner, R. (2000): Römpf Lexikon Umwelt. 2. völlig überarb. Aufl. Stuttgart: Thieme.
- Informationszentrum für CO₂-Technologien e.V. (2016a): Pre-Combustion. Berlin, verfügbar über <<https://web.archive.org/web/20160521141824/http://www.iz-klima.de/ccs-prozess/abscheidung/pre-combustion/>> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).
- (2016b): Oxyfuel. Berlin, verfügbar über <<https://web.archive.org/web/20160401042021/http://www.iz-klima.de/ccs-prozess/abscheidung/oxyfuel/>> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).
- (2016c): Post-Combustion. Berlin, verfügbar über <<https://web.archive.org/web/20160401043528/http://www.iz-klima.de/ccs-prozess/abscheidung/post-combustion/>> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).
- Jerndal, E.; Mattisson, T.; Lyngfelt, A. (2006): Thermal analysis of chemical-looping combustion. In: *Chemical Engineering Research and Design*, 84/9, S. 795-806.
- Jin, H.; Okamoto, T.; Ishida, M. (1999): Development of a novel chemical-looping combustion. Synthesis of a solid looping material of NiO/NiAl₂O₄. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38/1, S. 126-132.
- Kanniche, M.; Gros-Bonnivard, R.; Jaud, P.; Valle-Marcos, J.; Amann, J.-M.; Bouallou, C. (2010): Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO₂ capture. In: *Applied Thermal Engineering*, 30/1, S. 53-62.

- International Energy Agency (2017): Key world energy statistics. Paris, verfügbar über <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2017.pdf> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).
- Keller, M.; Arjmanda, M.; Leion, H.; Mattisson, T. (2014): Interaction of mineral matter of coal with oxygen carriers in chemical-looping combustion (CLC). In: *Chemical Engineering Research and Design*, 92, S. 1753-1770.
- Kleber, W.; Bautsch, H.-J.; Bohm, J. (1998): Einführung in die Kristallographie. München: Walter de Gruyter.
- Kogel, J. E.; Trivedi, N. C.; Barker, J. M.; Krukowski, S. T. (2006): Industrial minerals and rocks: Commodities, markets, and uses. 7. Aufl. Littleton, Colorado: Society for Mining Metallurgy and Exploration.
- Krischner, H.; Koppelhuber-Bitschnau, B. (1994): Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode: Eine Einführung. 5., neubearb. Aufl., Braunschweig, Wiesbaden: Vieweg.
- LECO Instruments GmbH (2000): Schematisches Gasflussdiagramm LECO RC-412. Mönchengladbach.
- Leion, H.; Lyngfelt, A.; Johansson, M.; Jerndal, E.; Mattisson, T. (2008a): The use of ilmenite as an oxygen carrier in chemical-looping combustion. In: *Chemical Engineering Research and Design*, 86/9, S. 1017-1026.
- Leion, H.; Mattisson, T.; Lyngfelt, A. (2008b): Solid fuels in chemical-looping combustion. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2/2, S. 180-193.
- Leion, H.; Mattisson, T.; Lyngfelt, A. (2009): Use of ores and industrial products as oxygen carriers in chemical-looping combustion. In: *Energy & Fuels*, 23/4, S. 2307-2315.
- Lifshin, E. (1999): X-ray Characterization of Materials. Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapur, Toronto: Wiley-VCH.
- Linderholm, C.; Lyngfelt, A.; Cuadrat, A.; Jerndal, E. (2012): Chemical-looping combustion of solid fuels – Operation in a 10 kW unit with two fuels, above-bed and in-bed fuel feed and two oxygen carriers, manganese ore and ilmenite. In: *Fuel*, 102/4, S. 808-822.
- Lindsley, D. H. (1991): Experimental studies of oxide minerals. In: Lindsley, D. H. (Hrsg.): Reviews in Mineralogy, Vol. 25: Oxide Minerals: Their Petrologic and Magnetic Significance. Chantilly (VA), USA: Mineralogical Society of America.
- Lindsley, D. H. (1991): Reviews in Mineralogy, Vol. 25: Oxide Minerals: Their Petrologic and Magnetic Significance. Chantilly (VA), USA: Mineralogical Society of America.
- Lyngfelt, A. (2004): A new combustion technology. In: *Greenhouse Gas Issues*, 73, S. 2-3.
- Lyngfelt, A. (2014): Chemical-looping combustion of solid fuels – Status of development. In: *Applied Energy* 113, S. 1869-1873.
- Lyngfelt, A.; Leckner, B. (2015): A 1000 MW_{th} boiler for chemical-looping combustion of solid fuels – Discussion of design and costs. In: *Applied Energy*, 157, S. 475-487.
- Lyngfelt, A.; Leckner, B.; Mattisson, T. (2001): A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation; application of chemical-looping combustion. In: *Chemical Engineering Science*, 56/10, S. 3101-3113.
- Markström, P.; Linderholm, C.; Lyngfelt, A. (2013): Analytical model of gas conversion in a 100 kW chemical-looping combustor for solid fuels – comparison with operational results. In: *Chemical Engineering Science*, 96, S. 131-141.

- Markström, P.; Linderholm, C.; Lyngfelt, A. (2014): Operation of a 100 kW chemical looping combustor with Mexican petroleum coke and Cerrejón coal. In: *Applied Energy*, 113, S. 1830-1835.
- Mattisson, T.; Lyngfelt, A. (2001a): Capture of CO₂ using chemical-looping combustion, Presented at First Biennial Meeting of the Scandinavian-Nordic Section of the Combustion Institute <<http://www.entek.chalmers.se/lyngfelt/co2/combinst.pdf>> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).
- Mattisson, T.; Lyngfelt, A.; Cho, P. (2001b): The use of iron oxide as an oxygen carrier in chemical-looping combustion of methane with inherent separation of CO₂. In: *Fuel*, 80/13, S. 1953-1962.
- Mayer, F.; Bidwe, A. R.; Schopf, A.; Taheri, K.; Zieba, M.; Scheffknecht, G. (2014): Comparison of a new micaceous iron oxide and ilmenite as oxygen carrier for Chemical looping combustion with respect to syngas conversion. In: *Applied Energy*, 113, S. 1863-1868.
- Medrano, J. A.; Hamers, H. P.; Williams, G.; van Sint Annaland, M.; Gallucci, F. (2015): NiO/CaAl₂O₄ as active oxygen carrier for low temperature chemical looping applications. In: *Applied Energy*, 158, S. 86-96.
- Meyer, H.-J. (2012): Festkörperchemie. In: Meyer, H.-J. (Hrsg.): *Moderne Anorganische Chemie*. 4. Aufl. Berlin, Boston: Walter de Gruyter.
- Meyer, H.-J. (2012): *Moderne Anorganische Chemie*. 4. Aufl. Berlin, Boston: Walter de Gruyter.
- Mindat.org (2017a): Ilmenite. Keswick, VA, USA, verfügbar über <<https://www.mindat.org/min-2013.html>> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).
- (2017b): Magnetite. Keswick, VA, USA, verfügbar über <<https://www.mindat.org/min-2538.html>> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).
- Moghtaderi, B. (2014): A novel chemical looping based air separation technology for oxy-fuel combustion of coal. Final Report <http://www.resourcesandenergy.nsw.gov.au/__data/assets/pdf_file/0007/579400/Final-Report_A-Novel-Chemical-Looping-Based-Air-Separation-Technology-for-Oxy-Fuel-Combustion-of-Coal.pdf> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).
- Murphy, P.; Frick, L. (2006): Titanium. In: Kogel, J. E.; Trivedi, N. C.; Barker, J. M.; Krukowski, S. T. (Hrsg.): *Industrial minerals and rocks: Commodities, markets, and uses*. 7. Aufl. Littleton, Colorado: Society for Mining Metallurgy and Exploration.
- Nie, X.; Zhuo, S.; Maeng G.; Sohlberg, K. (2009): Doping of TiO₂ Polymorphs for Altered Optical and Photocatalytic Properties. In: *International Journal of Photoenergy*, 2009/294042, S. 1-22.
- Pans, M. A.; Gayán, P.; Diego, L. F. de; Garcia-Labiano, F.; Abad, A.; Adanez, J. (2015): Performance of a low-cost iron ore as an oxygen carrier for Chemical Looping Combustion of gaseous fuels. In: *Chemical Engineering Research and Design*, 93, S. 736-746.
- Peters, G. P.; Andrew, R. M.; Boden, T.; Canadell, J. G.; Ciais, P.; Le Quéré, C.; Marland, G.; Raupach, M. R.; Wilson, C. (2012): The challenge to keep global warming below 2 °C. In: *Nature Climate change*, 3/1, S. 4-6.
- Pruscek, R. (2002): Elektrizitätserzeugung aus fossilen Brennstoffen in Kraftwerken. In: Rehan, E. (Hrsg.): *Energiehandbuch: Gewinnung Wandlung und Nutzung von Energie*. Berlin, Heidelberg: Springer.
- Rasband, W. (2015): ImageJ: Image Processing and Analysis in Java. (National Institutes of Health, USA) <<http://imagej.nih.gov/ij>> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).

- Rebhan, E. (2002): *Energiehandbuch: Gewinnung Wandlung und Nutzung von Energie*. Berlin, Heidelberg: Springer.
- Reschetilowski, W. (2015): *Einführung in die heterogene Katalyse*. Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum.
- Reyneke, L.; Wallmach, T. (2007): Characterization of FeTi-oxide species occurring in the Ranobe heavy mineral deposit, Madagascar. In: *Proceedings of the 6th International Heavy Minerals Conference 'Back to Basics'*. Nyala Game Lodge, Republik Südafrika: The Southern African Institute of Mining and Metallurgy.
- Riedel, E.; Janiak, C. (2011): *Anorganische Chemie*. 8. Aufl. Online-Materialien zum Buch. Berlin, Boston: Walter de Gruyter. <<http://chemie.degruyter.de/riedel/data/figure/05/16/104/image.jpg>> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).
- Römpf, H. (1999): In: Falbe, J.; Regitz, M. (Hrsg.): *Römpf kompakt Basislexikon Chemie*. Stuttgart, New York: Thieme.
- Römpf, H. (2000): *Römpf Lexikon Umwelt*. In: Hulpke, H.; Koch, H. A.; Nießner, R. (Hrsg.). 2. völlig überarb. Aufl. Stuttgart: Thieme.
- Rösler, H. J. (1987): *Lehrbuch der Mineralogie*. 4. durchgesehene und erweiterte Aufl. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie (VEB).
- Sardela, M. R. (2014): X-ray diffraction and reflectivity. In: Sardela, M. R. (Hrsg.): *Practical materials characterization*. 1. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer.
- Sardela, M. R. (2014): *Practical materials characterization*. 1. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer.
- Schröder Spezialglas GmbH (2017): *Macor® Zusammensetzung*. Ellerau, verfügbar über <<http://www.schroederglas.com/macor-zusammensetzung.php>> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).
- Siriwardane, R.; Tian, H.; Miller, D.; Richards, D. (2015): Fluidized bed testing of commercially prepared MgO-promoted hematite and CuO-Fe₂O₃ mixed metal oxide oxygen carriers for methane and coal chemical looping combustion. In: *Applied Energy*, 157, S. 348-357.
- Snyder, R. L. (1999): X-ray diffraction. In: Lifshin, E. (Hrsg.): *X-ray Characterization of Materials*. Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapur, Toronto: Wiley-VCH.
- Sozinho, T.; Pelletant, W.; Stainton, H.; Guillou, F.; Gauthier, T. (2012): Main results of the 10 kW_{th} coal pilot plant operation. In: *2nd International Conference on Chemical Looping*, Darmstadt, 26.-28. 09. 2012.
- Sterner, M.; Stadler, I. (2014): *Energiespeicher – Bedarf, Technologien, Integration*. Berlin, Heidelberg: Springer.
- Stocker, T.; Qin, D. (2013): *Climate Change 2013 The Physical Science Basis – Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge, New York, Melbourne, Madrid, Cape Town, Singapur, São Paulo, Delhi, Mexico City: Cambridge University Press.
- Taylor, R. W. (1963): Liquidus Temperatures in the System FeO—Fe₂O₃—TiO₂. In: *Journal of The American Ceramic Society*, 46/6, S. 276-279.
- Thon, A.; Kramp, M.; Hartge, E.-U.; Heinrich, S.; Werther, J. (2012a): Operational experience with a coupled fluidized bed system for chemical looping combustion of solid fuels. In: *2nd International Conference on Chemical Looping*, Darmstadt, 26.-28. 09. 2012.

- Thon, A.; Kramp, M.; Hartge, E.-U.; Heinrich, S.; Werther, J. (2012b): Chemical Looping Combustion von festen Brennstoffen - Modellierung und Validierung. In: *Chemie Ingenieur Technik*, 84/8, S. 1235-1236.
- VGB PowerTech e.V. (2004): CO₂ capture and storage: A VGB report on the state of the art. Essen, verfügbar über <<https://www.vgb.org/vgbmultimedia/Fachgremien/Umweltschutz/VGB+Capture+and+Storage.pdf>> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).
- van Vuuren, D. P.; Edmonds, J.; Kainuma, M.; Thomson, A.; Hibbard, K.; Hurtt, G. C.; Kram, T. (2011): The representative concentration pathways. An overview. In: *Climatic Change*, 109/1-2, S. 5-31.
- Wang, P.; Means, N.; Shekhawat, D.; Berry, D.; Massoudi, M. (2015): Chemical-looping combustion and gasification of coals and oxygen carrier development. A brief review. In: *Energies*, 8/10, S. 10605-10635.
- Wittenberger, W. (1995): Rechnen in der Chemie: Grundoperationen, Stöchiometrie. 4. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer.
- Xiao, R.; Song, Q.; Zhang, S.; Zheng, W.; Yang, Y. (2010): Pressurized Chemical-Looping Combustion of Chinese Bituminous Coal: Cyclic Performance and Characterization of Iron Ore-Based Oxygen Carrier. In: *Energy & Fuels*, 24, S. 1449-1463.
- Zhang, J.; Guo, Q.; Liu, Y. (2012): Preparation and characterization of Fe₂O₃/Al₂O₃ Using the solution combustion approach for chemical looping combustion. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51/39, S. 12773-12781.
- Zhang, Y. G.; Pagani, M.; Liu, Z. (2013): A 40-million-year history of atmospheric CO₂. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society A of Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, 371/2001, verfügbar über <<http://rsta.royalsocietypublishing.org/content/371/2001/20130096.long>> (zuletzt abgerufen am 08. 06. 2018).

Anhang A – Tabellen und Abbildungen

a)		Diff. zu 100 Gew.-%											Summe
Messung	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	NiO	B ₂ O ₃		
Probenbezeichnung Nr.	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	
1	0,079	0,316	0,061	0,146	–	–	2,110	9,291	0,034	0,043	87,911	100	
2	0,077	0,346	–	0,116	–	–	2,203	9,122	0,034	–	88,094	100	
3	0,096	0,338	0,046	0,171	0,010	0,011	2,122	9,246	0,047	–	87,904	100	
4	0,133	0,355	0,001	0,167	0,003	0,008	2,173	8,950	0,048	0,003	88,152	100	
Magnetiterz, Maphopha (RSA)	5	0,079	0,357	0,059	0,149	0,001	0,036	2,175	9,164	0,060	–	87,908	100
6	0,120	0,368	0,046	0,128	–	0,003	2,165	9,242	0,063	0,034	87,824	100	
7	0,116	0,351	0,030	0,131	–	0,030	2,173	9,067	0,031	–	88,062	100	
8	0,096	0,334	0,041	0,133	0,007	0,009	2,178	8,856	0,037	–	88,297	100	
9	0,090	0,361	0,049	0,154	0,017	0,023	2,187	8,967	0,041	0,033	88,069	100	
10	0,143	0,350	0,014	0,167	0,017	–	2,153	9,372	0,060	–	87,714	100	
Mittelwert aus den Messungen 1-10	0,103	0,348	0,039	0,146	0,009	0,017	2,164	9,128	0,046	0,028	87,994	100	
Produkt der Multiplikation mit Faktor 11	1,132	3,824	0,424	1,608	0,101	0,189	23,803	100,405	0,501	0,311		132	
b)													
Messung	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	NiO	B ₂ O ₃	Summe	
Probenbezeichnung Nr.	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)		
1	0,030	0,232	0,097	0,448	0,029	0,026	0,629	4,918	–	0,042	93,539	100	
2	0,060	0,280	0,087	0,428	0,018	0,004	0,682	5,125	0,007	0,073	93,227	100	
3	0,081	0,314	0,120	0,443	0,022	0,024	0,739	5,447	0,004	0,025	92,770	100	
4	0,103	0,314	0,090	0,506	0,041	0,007	0,884	6,511	0,007	0,015	91,514	100	
Magnetiterz, Magnet Cove (IMI)	5	0,105	0,287	0,134	0,509	0,022	–	0,839	6,359	0,020	0,057	91,655	100
6	0,058	0,272	0,134	0,478	0,028	0,013	0,774	6,403	–	–	91,829	100	
7	0,071	0,331	0,142	0,478	0,035	0,008	0,812	6,214	0,012	–	91,887	100	
8	0,092	0,319	0,106	0,473	0,022	0,022	0,839	6,484	–	–	91,633	100	
9	0,075	0,287	0,124	0,501	0,045	0,016	0,826	6,251	0,009	–	91,855	100	
10	0,077	0,317	0,170	0,473	0,027	–	0,856	6,582	0,004	0,006	91,478	100	
Mittelwert aus den Messungen 1-10	0,075	0,295	0,120	0,474	0,029	0,015	0,788	6,029	0,009	0,036	92,139	100	
Produkt der Multiplikation mit Faktor 11	0,827	3,248	1,324	5,211	0,318	0,165	8,668	66,323	0,099	0,400		87	
c)													
Messung	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	NiO	B ₂ O ₃	Summe	
Probenbezeichnung Nr.	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)		
1	0,625	0,181	0,006	0,529	0,076	0,046	4,007	5,037	0,004	–	89,479	100	
2	0,573	0,187	0,021	0,542	0,050	0,024	3,968	5,273	0,023	–	89,328	100	
3	0,590	0,200	0,065	0,514	0,064	0,036	3,973	5,287	0,020	0,027	89,212	100	
4	0,575	0,189	0,010	0,529	0,064	0,022	4,040	4,940	0,013	0,014	89,595	100	
Ilmeniterz, Egersund (IMI)	5	0,569	0,162	0,014	0,519	0,059	0,018	3,998	5,004	–	0,011	89,637	100
6	0,571	0,172	0,010	0,496	0,066	0,016	3,917	5,034	0,004	–	89,701	100	
7	0,588	0,193	0,067	0,562	0,078	0,026	3,987	5,097	0,010	0,057	89,324	100	
8	0,595	0,185	0,054	0,519	0,070	0,053	3,937	5,053	0,019	0,009	89,495	100	
9	0,582	0,217	–	0,570	0,080	0,047	3,940	5,034	0,010	0,025	89,485	100	
10	0,597	0,183	0,008	0,536	0,085	0,027	3,890	4,894	0,013	–	89,759	100	
Mittelwert aus den Messungen 1-10	0,587	0,187	0,028	0,532	0,069	0,032	3,966	5,065	0,013	0,024	89,502	100	
Produkt der Multiplikation mit Faktor 11	6,452	2,056	0,312	5,848	0,761	0,347	43,623	55,718	0,142	0,262		116	
Tab. 0-4	Herleitung der Werte der WDS-Messungen aus Tab. 6-2. Bei drei Proben a) bis c) wurden jeweils 10 Punktmessungen für die zehn Hauptelemente durchgeführt und eine weitere für die Ermittlung des Borgehalts der Schmelztablette. Die WDS-Messungen erfolgten mit einer Strahlstromstärke von 10 nA und einer Beschleunigungsspannung von 15 kV. Aus diesen zehn Messungen wurde jeweils der Mittelwert errechnet und mit dem aus dem Mischungsverhältnis abgeleiteten Faktor 11 multipliziert (Mischungsverhältnis Probenpulver (0,5 g) zu Flussmittel (5,0 g): 1:10), um die Elementkonzentration der zehn Hauptelemente, das Schmelzmittel herausgerechnet, zu erhalten.												

Mineralbestand														
Probenbezeichnung	Magnetit	Hämatit	Goethit	Siderit	Ilmenit	Magnesio- ferrit	Rutil	Quarz	Calcit	Dolomit	Fluorit	Plagioklas	Biotit	Chlorit
	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)
Magnetit, Maphoupha (RSA)	78	-	-	-	22	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Magnetit, Thàch Khé (SGA)	84	-	-	-	-	-	-	-	-	16	-	-	-	-
Magnetit, Afrika (DH)	93	-	-	-	-	-	-	7 ⁽¹⁾	-	-	-	-	-	-
Magnetit, Magnet Cove (IMI)	88	9	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-
Magnetit, Guelb el Rhein (TK)	86	7	-	-	-	-	-	7 ⁽¹⁾	-	-	-	-	-	-
Skarn, Norwegen (IMI)	67	4	-	-	-	-	-	12	-	-	11	-	-	6
Magnetit, Thaba Chweu (RSA)	60	15	5	-	-	-	-	13 ⁽¹⁾	-	-	-	-	-	7
Hämatit, Baffinland (SGA)	-	98	-	-	-	-	-	2 ⁽¹⁾	-	-	-	-	-	-
Hämatit, Sishen (TK)	-	97	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-
Roter Glaskopf, Toulkine (IMI)	-	83	-	-	-	-	-	5	10	2	-	-	-	-
MIOX ME400, Waldenstein (KMI)	-	96	-	-	-	-	-	2 ⁽¹⁾	2	-	-	-	-	-
Hämatit, Norwegen (DH)	7	81	-	-	-	-	-	6	-	-	-	-	6	-
Hämatit, Carajás (DH)	-	81	16	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-
Hämatit, Minas Gerais (DH)	-	82	13	-	-	-	-	5 ⁽¹⁾	-	-	-	-	-	-
Hämatit, n. s. (AMR)	-	59	26	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-
Bändererz, Bogaladaci (RSA)	38	19	-	-	-	-	-	43 ⁽¹⁾	-	-	-	-	-	-
Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (IMI)	-	-	50	11	-	-	-	20 ⁽¹⁾	14	-	-	-	-	6
Oolithisches Eisenerz, n. s. (AMR)	-	-	62	25	-	-	-	13 ⁽¹⁾	-	-	-	-	-	-
Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA)	-	-	49	11	-	-	-	20 ⁽¹⁾	13	-	-	-	-	7
Ilmenit, Egersund (IMI)	-	13	-	-	72	4	-	-	-	-	-	11	-	-
Ilmenit, n. s. (IFK)	-	6	-	-	88	-	6	-	-	-	-	-	-	-
Ilmenit, Capel (IFK)	-	6	-	-	87	-	7	-	-	-	-	-	-	-

Legende:
Magnetit: Fe₃O₄, Hämatit: Fe₂O₃, Goethit: α-FeOOH, Siderit: FeCO₃, Ilmenit: FeTiO₃, Magnesioferrit: (MgFe₂O₄), Rutil: TiO₂, Quarz: SiO₂, Calcit: CaCO₃, Dolomit: CaMg(CO₃)₂, Fluorit: CaF₂, Plagioklas: (Ca,Na)(Si,Al)₄O₈, Biotit: K(Mg,Fe)₃(AlSi₃O₁₀)(OH,F)₂, Chlorit: (Mg,Fe,Al)₆(Si,Al)₄O₁₀(OH)₈

Tab. 0-5 Klassierung aller Erze (Kornfraktion 125 bis 250 µm) und Quantifizierung der Mineralphasengehalte (RIR-Methode) mittels XRD (40 kV Röhrenspannung und 40 mA Röhrenstrom) und semiquantitativer Mineralphasenabschätzung in die folgenden vier Klassen: Magnetit-dominierte Eisenerze, Hämatit-dominierte Eisenerze, Nebengestein-dominierte Eisenerze und Ilmenit-dominierte Eisenerze. Grau hinterlegt sind Minerale, die CLC-aktive Komponenten enthalten.

Proben- bezeichnung	Mess- punkt Nr.	O	Si	Al	Fe	Ca	K	Mg	Ti	P	Mn	Total	Anzahl der Mess. (n)
		(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	
Magnetiterz, Maphopha (RSA)	1	20,9	0,18	1,61	68,8	–	–	0,63	7,90	–	–	100	2
	2	22,3	–	4,00	54,2	–	–	1,67	17,1	–	0,74	100	2
	3	20,9	0,18	1,13	70,2	–	–	0,64	6,97	–	–	100	1
	4	21,1	–	2,85	55,3	–	–	1,74	18,4	–	0,59	100	2
Magnetiterz, Thạch Khê (SGA)	1	20,6	0,16	–	77,6	–	–	1,76	–	–	–	100	3
	2	47,6	0,38	0,17	1,68	29,5	–	20,7	–	–	0,22	100	4
	3	20,6	–	0,12	77,7	–	–	1,63	–	–	–	100	3
	4	47,0	2,31	1,03	1,60	29,8	–	19,3	–	–	–	100	4
Magnetiterz, Afrika (DH)	1	20,5	0,18	–	79,3	–	–	–	–	–	–	100	5
	2	46,3	52,9	–	0,78	–	–	–	–	–	–	100	2
	3	20,5	0,23	0,26	79,0	–	–	–	–	–	–	100	5
	4	46,7	52,5	–	0,78	–	–	–	–	–	–	100	4
Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK)	1	20,2	0,14	–	79,7	–	–	–	–	–	–	100	3
	2	46,7	52,0	–	1,18	–	–	–	–	–	–	100	1
	3	20,2	0,16	–	79,8	–	–	–	–	–	–	100	3
Hämatiterz, Baffinland (SGA)	1	21,7	0,20	0,28	77,9	–	–	–	–	–	–	100	3
	2	21,9	0,13	0,29	77,7	–	–	–	–	–	–	100	3
	3	22,1	0,19	0,17	77,5	–	–	0,12	–	–	–	100	4
	4	37,5	21,1	12,7	13,4	0,43	0,44	14,5	–	–	–	100	3
Hämatiterz, Sishen (TK)	1	22,2	0,37	–	77,4	–	–	–	–	–	–	100	3
	2	22,6	0,29	0,22	77,0	–	–	–	–	–	–	100	4
	3	22,2	0,34	–	77,4	–	–	–	–	–	–	100	3
	4	46,7	51,6	–	1,61	–	–	–	–	–	–	100	1
Roter Glaskopf, Toulkine (IMI)	1	21,7	1,95	0,95	75,0	0,21	–	–	–	–	–	100	2
	2	22,8	1,20	0,35	75,5	–	–	–	–	–	–	100	3
	3	22,1	1,69	0,75	75,2	0,20	–	0,13	–	–	–	100	3
	4	20,4	2,06	1,10	76,2	0,23	–	–	–	–	–	100	4
	5	44,4	–	–	0,95	53,8	–	0,83	–	–	–	100	2
MIOX ME400, Waldenstein (KMI)	1	21,9	–	–	78,1	–	–	–	–	–	–	100	3
	2	21,0	0,19	–	78,2	–	–	–	0,61	–	–	100	3
	3	42,1	29,5	22,6	4,34	0,58	0,30	0,58	–	0,19	–	100	3
	4	22,0	0,16	–	78,0	–	–	–	–	–	–	100	4
	5	46,6	52,8	–	0,57	–	–	–	–	–	–	100	2
	6	39,3	35,4	–	5,74	–	–	19,4	–	–	–	100	2
Hämatiterz, Norwegen (DH)	1	22,8	0,18	–	68,2	–	–	–	8,90	–	–	100	5
	2	46,3	53,0	–	0,67	–	–	–	–	–	–	100	2
	3	21,7	0,15	0,19	77,8	–	–	–	0,18	–	–	100	5
	4	21,7	0,20	0,20	77,8	–	–	–	0,22	–	–	100	5
Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA)	1	20,6	0,58	–	78,6	–	–	0,19	–	–	–	100	3
	2	21,7	0,50	–	77,7	–	–	0,14	–	–	–	100	3
	3	20,8	0,45	–	78,7	–	–	0,20	–	–	–	100	5
	4	48,8	50,5	–	0,61	–	–	–	–	–	–	100	1
	5	25,5	12,9	0,27	58,0	0,27	–	2,69	–	0,29	–	100	4
Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA)	1	27,2	3,57	3,70	63,6	0,30	0,31	0,75	0,19	0,41	–	100	3
	2	29,2	3,57	3,78	61,2	0,29	0,38	0,78	0,40	0,46	–	100	3
	3	49,5	49,6	0,14	0,75	–	–	–	–	–	–	100	1
	4	46,6	0,24	0,16	2,92	49,5	0,10	0,23	–	–	–	100	2
	5	27,1	2,26	3,14	65,4	0,33	0,18	0,75	0,20	0,54	–	100	3
Ilmeniterz, Capel (IFK)	1	24,9	0,25	0,13	31,8	–	–	–	42,3	–	0,69	100	3
	2	25,4	0,53	0,72	26,9	–	–	–	44,7	–	1,73	100	4
	3	24,6	0,28	0,23	31,2	–	–	–	41,9	–	1,75	100	3

Tab. 0-6 Synopse der EDS-Punktmessungen der aufbereiteten Rohproben aus den vier Klassen mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen).

Die Sauerstoffgehalte wurden gemessen.

Proben- bezeichnung	Mess- punkt Nr.	O (*)	Si	Al	Fe	Ca	K	Mg	Ti	P	Mn	Total	Anzahl der Mess. (n)
		(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	
Magnetiterz, Maphopha (RSA)	1	31,8	0,15	1,34	59,4	–	–	0,52	6,83	–	–	100	2
	2	33,7	–	3,31	46,3	–	–	1,37	14,6	–	0,63	100	2
	3	31,5	0,15	0,95	60,8	–	–	0,53	6,04	–	–	100	1
	4	33,6	–	2,32	46,6	–	–	1,41	15,6	–	0,50	100	2
Magnetiterz, Thạch Khê (SGA)	1	30,3	0,14	–	68,1	–	–	1,48	–	–	–	100	3
	2	33,6	0,49	0,23	2,15	37,8	–	25,8	–	–	0,29	100	4
	3	30,3	–	0,10	68,3	–	–	1,37	–	–	–	100	3
	4	34,2	2,75	1,22	1,98	37,6	–	23,5	–	–	–	100	4
Magnetiterz, Afrika (DH)	1	30,1	0,15	–	69,7	–	–	–	–	–	–	100	5
	2	53,0	46,3	–	0,67	–	–	–	–	–	–	100	2
	3	30,2	0,20	0,22	69,4	–	–	–	–	–	–	100	5
	4	53,0	46,3	–	0,67	–	–	–	–	–	–	100	4
Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK)	1	30,1	0,12	–	69,8	–	–	–	–	–	–	100	3
	2	52,9	46,0	–	1,03	–	–	–	–	–	–	100	1
	3	30,1	0,13	–	69,9	–	–	–	–	–	–	100	3
Hämatiterz, Baffinland (SGA)	1	30,2	0,17	0,24	69,5	–	–	–	–	–	–	100	3
	2	30,2	0,12	0,25	69,5	–	–	–	–	–	–	100	3
	3	30,2	0,17	0,15	69,4	–	–	0,11	–	–	–	100	4
	4	44,8	18,4	11,2	11,9	0,37	0,39	13,0	–	–	–	100	3
Hämatiterz, Sishen (TK)	1	30,2	0,32	–	69,4	–	–	–	–	–	–	100	3
	2	30,2	0,25	0,19	69,5	–	–	–	–	–	–	100	4
	3	30,2	0,30	–	69,5	–	–	–	–	–	–	100	3
	4	52,8	45,8	–	1,41	–	–	–	–	–	–	100	1
Roter Glaskopf, Toulkine (IMI)	1	31,1	1,67	0,81	66,1	0,18	–	–	–	–	–	100	2
	2	30,7	1,05	0,30	67,9	–	–	–	–	–	–	100	3
	3	31,0	1,46	0,64	66,7	0,17	–	0,11	–	–	–	100	3
	4	31,2	1,72	0,92	66,0	0,20	–	–	–	–	–	100	4
	5	28,8	–	–	1,22	69,0	–	1,06	–	–	–	100	2
MIOX ME400, Waldenstein (KMI)	1	30,1	–	–	69,9	–	–	–	–	–	–	100	3
	2	30,2	0,16	–	69,1	–	–	–	0,54	–	–	100	3
	3	49,3	25,6	20,1	3,78	0,50	0,26	0,52	–	0,16	–	100	3
	4	30,1	0,14	–	69,9	–	–	–	–	–	–	100	4
	5	53,1	46,4	–	0,49	–	–	–	–	–	–	100	2
	6	47,7	30,1	–	4,89	–	–	17,1	–	–	–	100	2
Hämatiterz, Norwegen (DH)	1	31,4	0,16	–	60,5	–	–	–	7,91	–	–	100	5
	2	53,1	46,4	–	0,58	–	–	–	–	–	–	100	2
	3	30,2	0,13	0,17	69,5	–	–	–	0,16	–	–	100	5
	4	30,2	0,18	0,17	69,4	–	–	–	0,19	–	–	100	5
Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA)	1	30,3	0,50	–	69,0	–	–	0,16	–	–	–	100	3
	2	30,3	0,43	–	69,2	–	–	0,12	–	–	–	100	3
	3	30,3	0,38	–	69,3	–	–	0,17	–	–	–	100	5
	4	53,1	46,3	–	0,55	–	–	–	–	–	–	100	1
	5	36,0	10,9	0,23	50,1	0,24	–	2,25	–	0,24	–	100	4
Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA)	1	33,1	3,24	3,35	58,6	0,27	0,29	0,67	0,18	0,37	–	100	3
	2	33,2	3,33	3,53	57,8	0,27	0,35	0,73	0,38	0,43	–	100	3
	3	53,0	46,2	0,13	0,69	–	–	–	–	–	–	100	1
	4	28,8	0,31	0,21	3,91	66,0	0,13	0,30	–	–	–	100	2
	5	32,4	2,07	2,87	60,7	0,31	0,17	0,68	0,18	0,49	–	100	3
Ilmeniterz, Capel (IFK)	1	36,1	0,21	0,11	27,0	–	–	–	36,0	–	0,58	100	3
	2	36,7	0,44	0,60	22,8	–	–	–	38,1	–	1,46	100	4
	3	36,0	0,23	0,19	26,4	–	–	–	35,6	–	1,48	100	3

Tab. 0-7 Synopse der EDS-Punktmessungen der aufbereiteten Rohproben aus den vier Klassen mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen).

O (*): Die Sauerstoffgehalte wurden softwareseitig errechnet.

Mineralbestand										
Probenbezeichnung	Magnetit (Gew.-%)	Hämatit (Gew.-%)	Pseudo- brookit (Gew.-%)	Rutil (Gew.-%)	Quarz (Gew.-%)	Periklas (Gew.-%)	Calcium- oxid (Gew.-%)	Biotit (entw.) (Gew.-%)	Plagioklas (Gew.-%)	Fluorit (Gew.-%)
Magnetit, Maphopha (RSA)	–	70	24	6	–	–	–	–	–	–
Magnetit, Thach Khé (SGA)	15	74	–	–	–	9	2	–	–	–
Magnetit, Afrika (DH)	17	76	–	–	7 ⁽¹⁾	–	–	–	–	–
Magnetit, Magnet Cove (IMI)	7	93	–	–	–	–	–	–	–	–
Magnetit, Guelb el Rhein (TK)	17	77	–	–	6	–	–	–	–	–
Skarn, Norwegen (IMI)	30	56	–	–	7	–	–	–	–	7
Magnetit, Thaba Chweu (RSA)	–	87	–	–	13 ⁽¹⁾	–	–	–	–	–
Hämatit, Baffinland (SGA)	–	98	–	–	2 ⁽¹⁾	–	–	–	–	–
Hämatit, Sishen (TK)	–	97	–	–	3	–	–	–	–	–
Roter Glaskopf, Toulkine (IMI)	–	95	–	–	2	–	3	–	–	–
MIOX ME400, Waldenstein (KMI)	–	97	–	–	2	–	1	–	–	–
Hämatit, Norwegen (DH)	–	89	–	–	6	–	–	5	–	–
Hämatit, Carajás (DH)	–	97	–	–	3	–	–	–	–	–
Hämatit, Minas Gerais (DH)	–	95	–	–	5 ⁽¹⁾	–	–	–	–	–
Hämatit, n. n. s. (AMR)	–	86	–	–	14	–	–	–	–	–
Bändererz, Bogaladri (RSA)	–	57	–	–	43 ⁽¹⁾	–	–	–	–	–
Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (IMI)	–	75	–	–	20	–	5	–	–	–
Oolithisches Eisenerz, n. n. s. (AMR)	–	87	–	–	13 ⁽¹⁾	–	–	–	–	–
Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA)	–	74	–	–	20 ⁽¹⁾	–	6	–	–	–
Ilmenit, Egersund (IMI)	–	12	69	7	–	–	–	–	12	–
Ilmenit, n. n. s. (IFK)	–	6	69	25	–	–	–	–	–	–
Ilmenit, Capel (IFK)	–	12	60	28	–	–	–	–	–	–

Legende:
Magnetit: Fe₃O₄, Hämatit: Fe₂O₃, Pseudobrookit: Fe₂TiO₅, Rutil: TiO₂, Quarz: SiO₂, Periklas: MgO, Calciumoxid: CaO, Biotit (entwässert): K(Mg,Fe)₃(AlSi₃O₁₀)(F)₂,
Plagioklas: (Ca,Na)(Si,Al)₄O₈, Fluorit: CaF₂

Tab. 0-8 Synopse der quantifizierten Mineralphasenanteile (RIR-Methode) aller Magnetit-dominierten Eisenerze, Hämatit-dominierten Eisenerze, Ilmenit-dominierten Eisenerze und der Manganerze (Kornfraktion 125 bis 250 µm) mittels XRD (40 kV Röhrenspannung, 30 mA Röhrenstrom, CuK_α-Strahlung 1,5418 Å) nach dem Erhitzen auf 1000 °C unter Luftatmosphäre in der Thermowaage. Grau hinterlegt sind Minerale, die CLC-aktive Komponenten enthalten.

Proben- bezeichnung	Mess- punkt Nr.	O	Si	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	Ti	P	Mn	Total	Anzahl
		(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	der Mess. (n)
Magnetit, Maphopa (RSA), 1000 °C	1	23,3	0,16	2,03	62,0	–	–	–	0,94	11,6	–	0,41	100	4
	2	23,2	0,21	2,10	59,8	–	–	–	0,83	13,6	–	0,47	100	3
	3	22,6	0,36	1,02	62,0	–	–	–	0,75	13,2	–	0,65	100	5
	4	22,2	0,19	2,13	61,5	–	–	–	0,89	12,7	–	0,52	100	4
	5	22,7	0,19	2,25	60,6	–	–	–	0,77	13,2	–	0,62	100	5
Magnetit, Thách Khê (SGA), 1000 °C	1	23,4	0,13	–	63,6	–	–	–	11,7	–	–	1,15	100	4
	2	22,2	0,19	–	77,7	–	–	–	0,14	–	–	–	100	4
Magnetit, Afrika (DH), 1000 °C	1	20,9	0,22	0,28	78,6	–	–	–	–	–	–	–	100	5
	2	22,9	0,23	0,26	76,7	–	–	–	–	–	–	–	100	6
	3	46,3	52,8	–	0,85	–	–	–	–	–	–	–	100	1
Magnetit, Guelb el Rhein (TK), 1000 °C	1	22,1	0,18	0,37	77,4	–	–	–	–	–	–	–	100	3
	2	20,1	0,18	0,54	79,2	–	–	–	–	–	–	–	100	4
	3	34,1	27,3	0,37	15,9	15,4	1,05	–	5,94	–	–	–	100	4
	4	48,4	50,2	–	1,45	–	–	–	–	–	–	–	100	1
Hämatit, Baffinland (SGA), 1000 °C	1	21,5	0,22	0,13	78,2	–	–	–	–	–	–	–	100	4
	2	21,7	0,22	0,19	78,0	–	–	–	–	–	–	–	100	4
	3	22,7	0,19	0,21	77,0	–	–	–	–	–	–	–	100	4
	4	21,7	0,18	0,27	77,8	–	–	–	–	–	–	–	100	5
	5	46,3	53,3	–	0,47	–	–	–	–	–	–	–	100	3
Hämatit, Sishen (TK), 1000 °C	1	44,9	52,3	0,20	2,56	–	–	–	–	–	–	–	100	1
	2	22,1	0,44	0,23	77,2	–	–	–	–	–	–	–	100	3
	3	22,3	0,43	0,16	77,2	–	–	–	–	–	–	–	100	3
	4	22,5	0,56	0,16	76,8	–	–	–	–	–	–	–	100	4
Roter Glaskopf, Toulkine (IM), 1000 °C	1	22,7	1,08	0,33	75,8	0,14	–	–	–	–	–	–	100	5
	2	39,7	27,7	21,2	2,05	–	0,68	8,06	0,63	–	–	–	100	5
	3	22,6	1,51	0,73	73,1	2,09	–	–	–	–	–	–	100	3
	4	22,5	1,35	0,46	75,5	0,17	–	–	–	–	–	–	100	3
	5	20,1	2,01	0,81	76,8	0,23	–	–	–	–	–	–	100	5
	6	21,4	1,95	1,07	75,3	0,17	–	–	–	–	–	–	100	6
MIOX ME400, Waldenstein (KMI), 1000 °C	1	21,5	0,21	–	78,4	–	–	–	–	–	–	–	100	4
	2	21,8	0,18	–	78,0	–	–	–	–	–	–	–	100	5
	3	21,7	0,21	–	78,0	–	–	–	–	–	–	–	100	3
	4	45,1	54,1	0,18	0,65	–	–	–	–	–	–	–	100	4
	5	38,9	29,5	16,1	4,42	–	0,32	9,24	1,54	–	–	–	100	5
	6	37,7	35,8	11,0	0,76	–	0,34	14,4	–	–	–	–	100	4
Hämatit, Norwegen (DH), 1000 °C	1	22,7	0,17	0,25	77,0	–	–	–	–	–	–	–	100	5
	2	22,4	0,19	0,27	77,2	–	–	–	–	–	–	–	100	4
	3	23,0	0,19	0,18	76,8	–	–	–	–	–	–	–	100	4
Bänderisenerz, Bogalatladi (RSA), 1000 °C	1	22,1	0,78	–	77,0	–	–	–	–	–	–	–	100	6
	2	47,3	51,8	–	0,94	–	–	–	–	–	–	–	100	1
	3	35,7	30,7	–	24,5	0,13	–	–	8,88	–	–	–	100	4
	4	26,1	10,5	0,15	58,8	0,29	–	–	3,65	–	0,44	–	100	4
Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA), 1000 °C	1	23,3	3,03	4,11	67,5	0,34	–	0,40	0,68	0,27	0,37	–	100	3
	2	23,2	2,90	4,07	67,9	0,31	–	0,37	0,69	0,29	0,33	–	100	2
	3	23,8	3,25	3,42	67,2	0,35	–	0,42	0,71	0,43	0,47	–	100	3
	4	34,5	23,5	14,0	19,6	3,14	0,49	2,64	1,66	0,38	0,18	–	100	3
	5	47,6	51,4	–	0,82	–	–	–	–	–	–	–	100	1
Ilmenit, Capel (IFK), 1000 °C	1	24,5	0,14	–	37,4	–	–	–	0,42	36,9	–	0,74	100	3
	2	24,5	0,21	0,18	33,4	–	–	–	–	39,2	–	2,52	100	5
	3	24,5	4,31	3,29	67,1	–	–	–	–	0,71	–	–	100	3
	4	23,8	0,23	0,23	38,7	–	–	–	–	35,1	0,72	1,99	100	5
	5	23,3	0,28	0,20	33,5	–	–	–	–	40,9	–	1,85	100	1

Tab. 0-9 Synopse der EDS-Punktmessungen der auf 1000 °C erhitzten Proben der Vorstudie aus den vier Klassen mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen).
Die Sauerstoffgehalte wurden gemessen.

Proben- bezeichnung	Mess- punkt Nr.	O (*)	Si	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	Ti	P	Mn	Total	Anzahl
		(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)
Magnetit, Maphoha (RSA), 1000 °C	1	32,5	0,14	1,74	54,6	–	–	–	0,80	10,2	–	0,37	100	4
	2	32,8	0,18	1,79	52,4	–	–	–	0,70	12,0	–	0,41	100	3
	3	32,5	0,30	0,86	54,1	–	–	–	0,63	11,5	–	0,57	100	5
	4	32,6	0,16	1,79	53,3	–	–	–	0,74	11,0	–	0,45	100	4
	5	32,7	0,16	1,89	52,8	–	–	–	0,65	11,5	–	0,54	100	5
Magnetit, Thạch Khê (SGA), 1000 °C	1	31,7	0,12	–	56,9	–	–	–	10,2	–	–	1,03	100	4
	2	30,1	0,17	–	69,8	–	–	–	0,12	–	–	–	100	4
Magnetit, Afrika (DH), 1000 °C	1	30,2	0,19	0,24	69,4	–	–	–	–	–	–	–	100	5
	2	30,2	0,20	0,22	69,3	–	–	–	–	–	–	–	100	6
	3	53,0	46,3	–	0,73	–	–	–	–	–	–	–	100	1
Magnetit, Guelb el Rhein (TK), 1000 °C	1	30,2	0,16	0,33	69,3	–	–	–	–	–	–	–	100	3
	2	30,3	0,15	0,45	69,1	–	–	–	–	–	–	–	100	4
	3	42,5	23,8	0,32	13,9	13,4	0,92	–	5,23	–	–	–	100	4
	4	52,8	45,9	–	1,31	–	–	–	–	–	–	–	100	1
Hämatit, Baffinland (SGA), 1000 °C	1	30,2	0,19	0,11	69,6	–	–	–	–	–	–	–	100	4
	2	30,1	0,19	0,17	69,7	–	–	–	–	–	–	–	100	4
	3	30,2	0,17	0,18	69,6	–	–	–	–	–	–	–	100	4
	4	30,2	0,16	0,23	69,4	–	–	–	–	–	–	–	100	5
	5	53,1	46,5	–	0,40	–	–	–	–	–	–	–	100	3
Hämatit, Sishen (TK), 1000 °C	1	52,5	45,1	0,18	2,17	–	–	–	–	–	–	–	100	1
	2	30,3	0,38	0,20	69,1	–	–	–	–	–	–	–	100	3
	3	30,3	0,37	0,13	69,3	–	–	–	–	–	–	–	100	3
	4	30,3	0,49	0,14	69,1	–	–	–	–	–	–	–	100	4
Roter Glaskopf, Toulkine (IM), 1000 °C	1	30,6	0,95	0,28	68,0	0,13	–	–	–	–	–	–	100	5
	2	47,0	24,1	18,9	1,79	–	0,62	6,99	0,57	–	–	–	100	5
	3	30,9	1,32	0,63	65,3	1,86	–	–	–	–	–	–	100	3
	4	30,8	1,18	0,39	67,5	0,15	–	–	–	–	–	–	100	3
	5	31,1	1,68	0,67	66,3	0,19	–	–	–	–	–	–	100	5
	6	31,2	1,66	0,91	66,0	0,15	–	–	–	–	–	–	100	6
MIOX ME400, Waldenstein (KMI), 1000 °C	1	30,1	0,19	–	69,9	–	–	–	–	–	–	–	100	4
	2	30,1	0,16	–	69,8	–	–	–	–	–	–	–	100	5
	3	30,2	0,19	–	69,6	–	–	–	–	–	–	–	100	3
	4	53,1	46,2	0,16	0,55	–	–	–	–	–	–	–	100	4
	5	46,4	25,8	14,3	3,87	–	0,29	8,03	1,38	–	–	–	100	5
	6	46,5	30,7	9,65	0,65	–	0,31	12,2	–	–	–	–	100	4
Hämatit, Norwegen (DH), 1000 °C	1	30,2	0,16	0,21	69,5	–	–	–	–	–	–	–	100	5
	2	30,2	0,17	0,23	69,5	–	–	–	–	–	–	–	100	4
	3	30,1	0,17	0,16	69,7	–	–	–	–	–	–	–	100	4
Bänderisenerz, Bogalatladi (RSA), 1000 °C	1	30,4	0,68	–	68,9	–	–	–	–	–	–	–	100	6
	2	53,0	46,2	–	0,82	–	–	–	–	–	–	–	100	1
	3	44,4	26,4	–	21,2	0,11	–	–	7,73	–	–	–	100	4
	4	35,3	9,08	0,13	51,7	0,25	–	–	3,12	–	0,38	–	100	4
Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA), 1000 °C	1	32,7	2,60	3,51	59,4	0,30	–	0,35	0,58	0,24	0,32	–	100	3
	2	32,7	2,48	3,47	59,7	0,27	–	0,32	0,59	0,25	0,28	–	100	2
	3	32,7	2,80	2,94	59,5	0,31	–	0,37	0,61	0,38	0,41	–	100	3
	4	43,8	20,0	12,1	16,9	2,68	0,43	2,26	1,45	0,33	0,15	–	100	3
	5	53,0	46,2	–	0,73	–	–	–	–	–	–	–	100	1
Ilmenit, Capel (IFK), 1000 °C	1	35,4	0,12	–	31,9	–	–	–	0,34	31,7	–	0,64	100	3
	2	35,6	0,18	0,15	28,4	–	–	–	–	33,5	–	2,15	100	5
	3	33,0	3,74	2,85	59,7	–	–	–	–	0,63	–	–	100	3
	4	35,1	0,19	0,19	32,9	–	–	–	–	29,9	0,60	1,69	100	5
	5	35,8	0,23	0,16	28,0	–	–	–	–	34,3	–	1,54	100	1

Tab. 0-10 Synopse der EDS-Punktmessungen der auf 1000 °C erhitzten Proben der Vorstudie aus den vier Klassen mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen).

O (*): Die Sauerstoffgehalte wurden softwareseitig errechnet.

Probe Nr.	Probenbezeichnung	Anzahl der Red.-Ox.-Zyklen	Finaler Red.-Ox.-Zyklus endet mit	Mineralbestand																			
				Eisen (Gew.-%)	Magnetit (Gew.-%)	Hämatit (Gew.-%)	Wüstit (Gew.-%)	Cohenit (Gew.-%)	Goethit (Gew.-%)	Siderit (Gew.-%)	Fayalit (Gew.-%)	Ilmenit (Gew.-%)	Pseudobrookit (Gew.-%)	Titanoxid (Gew.-%)	Rutil (Gew.-%)	Quarz (Gew.-%)	Graphit (Gew.-%)	Calcit (Gew.-%)	Dolomit (Gew.-%)	Calciumoxid (Gew.-%)	Periklas (Gew.-%)	Biotit (Gew.-%)	Chlorit (Gew.-%)
0		--	--	78								22											
1	Magnetiterz, Maphopha (RSA)	0,5	Reduktion	16				69				s	10		5								
2		1,0	Oxidation		12	58									14								
3		5,0	Oxidation			65									30								
4		14,5	Reduktion	65				25								10							
0		--	--	84														16					
1	Magnetiterz, Thạch Khê (SGA)	0,0	Oxidation		33	64															3		
2		0,5	Reduktion	7			2	55													4		
3		0,5	Reduktion	29			28	36														7	
4		1,0	Oxidation		29	68																3	
5		5,0	Oxidation		16	82																2	
6		14,5	Reduktion	38				54															8
0		--	--	93																			
1	Magnetiterz, Afrika (DH)	0,0	Oxidation		45	43										7 ⁽¹⁾ / 20 ⁽²⁾							
2		0,5	Reduktion	11	20		43									7 ⁽¹⁾ / 12 ⁽²⁾							
3		1,0	Oxidation		44	44										12							
4		5,0	Oxidation		30	56										14							
5		5,0	Oxidation		12	81										7							
6		14,5	Reduktion		8			83								9							
0		--	--	86	7											7 ⁽¹⁾ / 23 ⁽²⁾							
1	Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK)	0,0	Oxidation		45	46										9							
2		0,5	Reduktion	1	56		33									10							
3		0,5	Reduktion	3	44		39									7 ⁽¹⁾ / 14 ⁽²⁾							
4		1,0	Oxidation		44	49										7							
5		5,0	Oxidation		35	58										7							
0		--	--		98											2 ⁽¹⁾ / 8 ⁽²⁾							
1	Hämatiterz, Baffinland (SGA)	0,0	Oxidation			89										2 ⁽¹⁾ / 11 ⁽²⁾							
2		0,5	Reduktion		63		28									2 ⁽¹⁾ / 9 ⁽²⁾							
3		0,5	Reduktion	19			42	27								2 ⁽¹⁾ / 12 ⁽²⁾							
4		1,0	Oxidation		4	89										2 ⁽¹⁾ / 7 ⁽²⁾							
5		5,0	Oxidation			92										2 ⁽¹⁾ / 8 ⁽²⁾							
6		14,5	Reduktion	3			84									2 ⁽¹⁾ / 13 ⁽²⁾							
0		--	--		97											3							
1	Hämatiterz, Sishen (TK)	0,0	Oxidation			94										6							
2		0,5	Reduktion	14			79									7							
3		0,5	Reduktion	22			13	34								5	26						
4		1,0	Oxidation			92										8							
5		5,0	Oxidation		3	92										5							
6		14,5	Reduktion				93									7							
0		--	--		83											5		10	2				
1	Roter Glaskopf, Toulkine (IMI)	0,5	Reduktion	2			19	59													20		
2		1,0	Oxidation		50	43										7							
3		5,0	Oxidation		39	56										5							
4		14,5	Reduktion	6	13		81																
0		--	--		96											2 ⁽¹⁾ / 7 ⁽²⁾			2				
1	MIOX ME400, Waldenstein (KMI)	0,0	Oxidation			93										2 ⁽¹⁾ / 7 ⁽²⁾							
2		0,5	Reduktion	1	25		65									2 ⁽¹⁾ / 9 ⁽²⁾							
3		0,5	Reduktion	69			9	12								2 ⁽¹⁾ / 10 ⁽²⁾							
4		0,5	Reduktion	89												2 ⁽¹⁾ / 11 ⁽²⁾							
5		1,0	Oxidation			93										2 ⁽¹⁾ / 7 ⁽²⁾							
6		5,0	Oxidation			95										3							
7		14,5	Reduktion	25			68									2 ⁽¹⁾ / 7 ⁽²⁾							

Probe Nr.	Probenbezeichnung	Anzahl der Red.-Ox.-Zyklen	Finaler Red.-Ox.-Zyklus endet mit	Mineralbestand																	
				Eisen (Gew.-%)	Magnetit (Gew.-%)	Hämatit (Gew.-%)	Wüstit (Gew.-%)	Cohenit (Gew.-%)	Goethit (Gew.-%)	Siderit (Gew.-%)	Fayalit (Gew.-%)	Ilmenit (Gew.-%)	Pseudobrookit (Gew.-%)	Titanoxid (Gew.-%)	Rutil (Gew.-%)	Quarz (Gew.-%)	Graphit (Gew.-%)	Calcit (Gew.-%)	Dolomit (Gew.-%)	Calciumoxid (Gew.-%)	Periklas (Gew.-%)
0		–	–	7	81	–	–	–	–	–	–	–	–	–	6	–	–	–	–	6	–
1	Hämatiterz, Norwegen (DH)	0,0	Oxidation	–	–	93	–	–	–	–	–	–	–	–	7	–	–	–	–	–	–
2		0,5	Reduktion	39	–	–	15	25	–	–	–	–	–	–	11	10	–	–	–	–	–
3		1,0	Oxidation	–	–	94	–	–	–	–	–	–	–	–	6	–	–	–	–	–	–
4		1,0	Oxidation	–	–	93	–	–	–	–	–	–	–	–	7	–	–	–	–	–	–
5		5,0	Oxidation	–	–	92	–	–	–	–	–	–	–	–	8	–	–	–	–	–	–
6		14,5	Reduktion	18	–	–	73	–	–	–	–	–	–	–	9	–	–	–	–	–	–
0		–	–	38	19	–	–	–	–	–	–	–	–	–	43 ⁽¹⁾ / 76 ⁽²⁾	–	–	–	–	–	–
1	Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA)	0,5	Reduktion	27	–	–	8	22	–	–	–	–	–	–	45 ⁽¹⁾ / 80 ⁽²⁾	–	–	–	–	–	–
2		1,0	Oxidation	–	10	46	–	–	–	–	–	–	–	–	43 ⁽¹⁾ / 69 ⁽²⁾	–	–	–	–	–	–
3		5,0	Oxidation	–	–	57	–	–	–	–	–	–	–	–	43 ⁽¹⁾ / 70 ⁽²⁾	–	–	–	–	–	–
4		14,5	Reduktion	10	–	–	2	5	–	–	9	–	–	–	74	–	–	–	–	–	–
0		–	–	–	–	–	–	–	49	11	–	–	–	–	20 ⁽¹⁾ / 28 ⁽²⁾	–	13	–	–	–	7
1	Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA)	0,0	Oxidation	–	–	76	–	–	–	–	–	–	–	–	20 ⁽¹⁾ / 37 ⁽²⁾	–	–	–	4	–	–
2		0,0	Oxidation	–	–	72	–	–	–	–	–	–	–	–	20 ⁽¹⁾ / 39 ⁽²⁾	–	8	–	–	–	–
3		0,5	Reduktion	34	–	–	36	–	–	–	–	–	–	–	20 ⁽¹⁾ / 28 ⁽²⁾	–	4	–	6	–	–
4		5,0	Oxidation	–	20	60	–	–	–	–	–	–	–	–	20 ⁽¹⁾ / 36 ⁽²⁾	–	–	–	–	–	–
0		–	–	–	6	–	–	–	–	–	87	–	–	7	–	–	–	–	–	–	–
1	Ilmeniterz, Capel (IFK)	0,0	Oxidation	–	10	18	–	–	–	–	–	35	–	29	8	–	–	–	–	–	–
2		0,5	Reduktion	–	–	–	–	–	–	–	60	15	–	21	4	–	–	–	–	–	–
3		0,5	Reduktion	17	–	–	–	38	–	–	–	13	–	11	–	21	–	–	–	–	–
4		1,0	Oxidation	–	–	25	–	–	–	–	–	25	10	40	–	–	–	–	–	–	–
5		2,5	Reduktion	8	5	–	–	34	–	–	–	–	7	9	–	37	–	–	–	–	–
6		5,0	Oxidation	–	–	36	–	–	–	–	–	–	20	44	–	–	–	–	–	–	–
7		5,0	Oxidation	–	–	35	–	–	–	–	–	–	20	45	–	–	–	–	–	–	–
8		14,5	Reduktion	35	–	–	–	23	–	–	–	–	–	12	11	–	13	–	–	–	–

Legende:

Eisen: Fe, Magnetit: Fe₃O₄, Hämatit: Fe₂O₃, Wüstit: Fe_{1-x}O, Cohenit: Fe₃C, Goethit: α-FeOOH, Siderit: FeCO₃, Fayalit: Fe₂SiO₄, Ilmenit: FeTiO₃, Pseudobrookit: Fe₂TiO₅, Titanoxid: Ti₂O₃, Rutil: TiO₂, Quarz: SiO₂, Graphit: C, Calcit: CaCO₃, Dolomit: CaMg(CO₃)₂, Calciumoxid: CaO, Periklas: MgO, Biotit: K(Mg,Fe)₃(AlSi₃O₁₀)(OH,F)₂, Chlorit: (Mg,Fe,Al)₆(Si,Al)₄O₁₀(OH)₈

Tab. 0-11 Synopsis der quantifizierten Mineralphasengehalte (RIR-Methode) mittels XRD (40 kV Röhrenspannung, 30 mA Röhrenstrom, CuK_α-Strahlung 1,5418 Å) von Magnetiterz, Afrika (DH); Magnetiterz, Thạc Khê (SGA); Magnetiterz, Maphopha (RSA); Magnetiterz, Guelb el Rhein (TK); Hämatiterz, Baffinland (SGA); Hämatiterz, Sishen (TK); Roter Glaskopf, Toulkine (IMI); MIOX ME400, Waldenstein (KMI); Hämatiterz, Norwegen (DH); Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA); Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA) und Ilmeniterz, Capel (IFK) (Kornfraktion 125 bis 250 µm) nach dem Erhitzen auf 900 °C in der Thermowaage und 0,0 bis 14,5 Red.-Ox.-Zyklen (Probe Nr. jeweils ab der Ziffer 1). Ob der finale Red.-Ox.-Zyklus mit einer Oxidation oder einer Reduktion endet, ist kenntlich gemacht. Die Probe Nr. 0 legt den Mineralbestand der jeweiligen Probe vor der Einbringung in die Thermowaage dar (40 kV Röhrenspannung, 40 mA Röhrenstrom, CuK_α-Strahlung 1,5418 Å). Grau hinterlegt sind Minerale, die CLC-aktive Komponenten enthalten. ⁽¹⁾ bezeichnet Werte, die aufgrund von Mikroabsorbtionseffekten bei Quarz korrigiert wurden, ⁽²⁾ zum Vergleich die noch unkorrigierten und hier nicht verwendeten Quarzgehalte.

Pro- be Nr.	Anz. der Red.-Ox.- Zyklen	Finaler Red.-Ox. Zyklus endet mit	Mess- punkt Nr.	O (*) (Gew.-%)	Si (Gew.-%)	Al (Gew.-%)	Fe (Gew.-%)	Mg (Gew.-%)	Ti (Gew.-%)	Mn (Gew.-%)	Total (Gew.-%)	Anzahl der Mess. (n)
1	0,5	Reduktion	1	32,3	0,14	1,74	55,6	0,78	8,95	0,44	100	7
			2	32,3	0,14	1,55	55,2	0,78	9,51	0,46	100	5
			3	32,3	0,11	1,50	55,1	0,67	9,75	0,51	100	5
			4	32,4	0,14	1,71	54,5	0,81	10,03	0,36	100	8
			5	31,7	0,10	1,10	59,0	0,71	6,99	0,35	100	5
2	1,0	Oxidation	1	31,0	0,19	0,94	64,2	0,72	2,84	0,52	100	6
			2	32,6	0,16	1,91	53,1	0,83	10,84	0,51	100	5
			3	33,0	0,20	1,98	51,4	0,91	12,48	–	100	5
			4	30,8	0,18	0,89	65,4	0,70	1,78	0,54	100	5
			5	32,6	0,17	1,60	53,3	0,52	11,52	0,49	100	8
3	5,0	Oxidation	1	30,4	0,16	0,17	67,1	1,40	0,42	1,52	101	3
			2	32,5	0,15	1,96	54,9	0,65	9,81	–	100	3
			3	34,8	0,16	2,95	39,1	0,95	21,74	0,34	100	3
			4	31,9	0,21	1,10	57,4	0,62	8,38	0,50	100	3
			5	34,5	0,14	3,34	41,4	1,05	18,95	0,67	100	3
			6	30,6	0,11	0,40	67,0	0,08	1,87	–	100	3
4	14,5	Reduktion	1	30,2	0,21	0,07	68,9	0,08	0,41	–	100	4
			2	30,4	0,19	0,23	67,3	0,71	0,83	0,47	100	3
			3	36,5	0,14	3,39	26,6	1,22	31,21	0,92	100	3
			4	36,6	0,13	3,03	25,8	1,18	32,44	0,95	100	4
Tab. 0-12	EDS-Punktmessungen der Probe Magnetitierz, Maphopa (RSA) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen).											
	O (*): Die Sauerstoffgehalte wurden softwareseitig errechnet.											

Pro- be Nr.	Anz. der Red.-Ox.- Zyklen	Finaler Red.-Ox. Zyklus endet mit	Mess- punkt Nr.	O (*)	Si	Fe	Ca	Mg	Mn	Cl	Total (Gew.-%)	Anzahl der Mess. (n)	
				(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)			
1	0,0	Oxidation	1	30,4	0,15	67,3	–	1,94	0,62	–	100	3	
			2	30,4	0,16	66,9	–	2,15	0,53	–	100	3	
			3	30,1	0,18	69,7	–	–	–	–	–	100	3
			4	30,3	0,20	68,3	–	1,13	–	–	–	100	4
2	0,5	Reduktion	1	30,2	0,17	69,2	–	0,33	–	0,13	100	3	
			2	30,1	0,14	69,6	–	–	–	0,20	100	3	
			3	30,4	0,20	66,0	–	2,35	0,65	0,23	100	3	
			4	30,5	0,17	66,0	–	2,74	0,69	0,19	100	6	
3	0,5	Reduktion	1	29,7	1,25	18,3	32,5	11,1	–	6,98	100	3	
			2	30,1	0,16	69,6	–	–	–	–	100	3	
			3	30,4	0,15	66,8	0,35	1,91	0,43	–	100	5	
			4	30,6	0,17	64,2	0,18	3,68	1,06	–	100	5	
4	1,0	Oxidation	1	30,2	0,25	69,4	–	0,15	–	–	100	6	
			2	30,5	0,18	66,3	0,11	2,39	0,54	–	100	3	
			3	30,5	0,24	66,4	0,09	2,15	0,61	–	100	5	
			4	31,4	0,15	58,6	0,18	8,33	1,28	–	100	4	
			5	30,2	0,24	69,3	–	0,26	–	–	100	4	
5	5,0	Oxidation	1	30,2	0,21	69,0	0,13	0,47	–	–	100	5	
			2	30,2	0,20	69,6	–	–	–	–	100	4	
			3	30,3	0,22	68,0	–	1,12	0,46	–	100	4	
			4	31,7	0,81	56,7	0,88	8,41	1,43	–	100	3	
6	14,5	Reduktion	1	30,4	0,16	67,4	–	1,80	0,39	–	100	3	
			2	30,1	0,12	69,8	–	–	–	–	100	3	
			3	30,4	0,15	67,5	–	1,69	0,55	–	100	3	

Tab. 0-13 EDS-Punktmessungen der Probe Magnetitierz, Thạch Khê (SGA) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen).

O (*): Die Sauerstoffgehalte wurden softwareseitig errechnet.

Pro- be Nr.	Anz. der Red.-Ox.- Zyklen	Finaler Red.-Ox. Zyklus endet mit	Mess- punkt Nr.	O (*)	Si	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	Total (Gew.-%)	Anzahl der Mess. (n)
				(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)		
1	0,0	Oxidation	1	30,2	0,18	0,17	69,2	–	–	–	–	100	5
			2	30,2	0,18	0,19	69,3	–	–	–	–	100	5
			3	30,2	0,15	–	69,4	–	–	–	–	100	5
			4	30,2	0,15	–	69,5	–	–	–	–	100	5
2	0,5	Reduktion	1	30,2	0,16	–	69,4	–	–	–	–	100	5
			2	30,1	0,15	–	69,4	–	–	–	–	100	5
			3	30,2	0,14	0,27	69,0	–	–	–	–	100	5
			4	30,4	0,52	0,30	68,2	–	–	–	0,14	100	6
3	1,0	Oxidation	1	30,4	0,42	0,28	68,7	–	–	–	0,24	100	4
			2	30,2	0,15	0,26	69,4	–	–	–	–	100	4
			3	30,2	0,19	0,24	69,2	–	–	–	–	100	4
			4	41,8	21,4	0,39	28,3	0,89	0,20	0,13	6,68	100	3
			5	30,1	0,17	–	69,7	–	–	–	–	100	4
			6	46,9	31,1	8,96	1,40	–	1,63	9,58	0,36	100	3
			7	30,2	0,34	0,11	69,2	–	–	–	–	100	6
4	5,0	Oxidation	1	30,2	0,26	0,10	69,2	–	–	–	–	100	5
			2	42,6	23,9	0,31	12,6	13,6	0,96	–	5,79	100	7
			3	30,2	0,18	–	69,5	–	–	–	–	100	7
			4	43,0	23,8	0,12	24,8	0,36	0,21	–	7,18	100	7
6	14,5	Reduktion	1	46,7	30,5	8,81	4,08	–	1,50	8,30	0,13	100	5
			2	30,2	0,18	0,22	69,2	–	–	–	0,17	100	5
			3	42,0	22,1	0,46	18,3	8,84	1,27	0,12	6,98	100	5
			4	36,4	11,5	1,28	48,1	0,63	–	–	1,83	100	5
			5	30,2	0,19	0,14	69,3	–	–	–	0,15	100	5
			6	30,3	0,27	0,19	69,1	–	–	–	0,16	100	5

Tab. 0-14 EDS-Punktmessungen der Probe Magnetitez, Afrika (DH) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen).

O (*): Die Sauerstoffgehalte wurden softwareseitig errechnet.

Pro- be Nr.	Anz. der Red.-Ox.- Zyklen	Finaler Red.-Ox. Zyklus endet mit	Mess- punkt Nr.	Finaler											Anzahl der Mess.	
				O (*) (Gew.-%)	Si (Gew.-%)	Al (Gew.-%)	Fe (Gew.-%)	Ca (Gew.-%)	Na (Gew.-%)	K (Gew.-%)	Mg (Gew.-%)	Mn (Gew.-%)	Cl (Gew.-%)	Total (Gew.-%)	(n)	
1	0,0	Oxidation	1	51,9	43,5	1,64	1,24	–	0,29	1,44	–	–	–	100	3	
			2	30,0	0,24	–	68,8	0,36	–	–	0,11	–	0,47	100	3	
			3	30,5	0,66	0,28	68,5	0,10	–	–	–	–	–	100	3	
			4	30,2	0,17	0,20	69,4	–	–	–	0,15	–	–	100	5	
			5	52,8	45,7	–	1,14	0,16	–	–	–	–	–	100	3	
			6	30,2	0,16	0,28	69,3	–	–	–	0,13	–	–	100	4	
2	0,5	Reduktion	2	42,1	22,9	0,27	25,9	3,82	–	–	–	4,67	0,28	–	100	4
			3	30,1	0,15	0,08	69,9	–	–	–	–	–	–	100	5	
			4	30,2	0,16	0,09	69,6	–	–	–	–	–	–	100	3	
			5	30,1	0,12	–	69,8	–	–	–	–	–	–	100	3	
			6	30,2	0,14	0,14	69,5	–	–	–	–	–	–	100	3	
			3	0,5	Reduktion	1	30,2	0,20	0,11	69,3	–	–	–	–	–	–
2	30,2	0,14				0,08	69,5	–	–	–	–	–	–	100	6	
3	30,2	0,16				0,08	69,4	–	–	–	–	–	–	100	6	
4	30,1	0,09				0,08	69,6	–	–	–	–	–	–	100	5	
4	1,0	Oxidation	1	30,3	0,23	0,29	69,1	–	–	–	0,12	–	–	100	4	
			2	30,2	0,26	0,14	69,4	–	–	–	–	–	–	100	4	
			3	30,2	0,30	–	69,5	–	–	–	–	–	–	100	3	
			4	30,1	0,21	–	69,7	–	–	–	–	–	–	100	3	
5	5,0	Oxidation	1	30,2	0,26	0,18	69,3	–	–	–	–	–	–	100	3	
			2	30,2	0,15	0,18	69,5	–	–	–	0,10	–	–	100	4	
			3	30,2	0,22	0,21	69,2	–	–	–	0,09	–	–	100	3	
			4	30,2	0,17	0,19	69,3	–	–	–	0,09	–	–	100	3	
			5	30,2	0,16	0,18	69,3	–	–	–	0,12	–	–	100	3	
Tab. 0-15	EDS-Punktmessungen der Probe Magnetitierz, Guelb el Rhein (TK) nach 0,0, 0,5, 1,0, und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen).															
	O (*): Die Sauerstoffgehalte wurden softwareseitig errechnet.															

Pro- be Nr.	Anz. der Red.-Ox.- Zyklen	Finaler Red.-Ox. Zyklus endet mit	Mess- punkt Nr.	O (*) (Gew.-%)	Si (Gew.-%)	Al (Gew.-%)	Fe (Gew.-%)	Total (Gew.-%)	Anzahl der Mess. (n)
1	0,0	Oxidation	1	30,2	0,17	0,19	69,5	100	3
			2	30,1	0,17	–	69,8	100	3
			3	30,1	0,15	–	69,9	100	3
			4	30,1	0,15	–	69,8	100	3
2	0,5	Reduktion	1	30,2	0,15	0,24	69,4	100	3
			2	30,2	0,16	0,29	69,4	100	3
			3	30,2	0,18	0,17	69,4	100	4
			4	30,3	0,19	0,34	69,2	100	3
			5	30,2	0,18	0,25	69,3	100	4
4	1,0	Oxidation	1	30,2	0,16	0,27	69,3	100	3
			2	30,2	0,21	0,24	69,3	100	3
			3	30,2	0,24	0,16	69,4	100	6
5	5,0	Oxidation	1	30,1	0,21	0,08	69,7	100	6
			2	30,2	0,20	0,08	69,6	100	3
			3	30,2	0,16	0,07	69,6	100	3
6	14,5	Reduktion	1	30,1	0,18	0,20	69,6	100	3
			2	30,2	0,18	0,18	69,5	100	3
			3	30,3	0,41	0,11	69,1	100	3
			4	30,1	0,16	0,06	69,6	100	3
Tab. 0-16	EDS-Punktmessungen der Probe Hämatiterz, Baffinland (SGA) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen). O (*): Die Sauerstoffgehalte wurden softwareseitig errechnet.								

Pro- be Nr.	Anz. der Red.-Ox.- Zyklen	Finaler Red.-Ox. Zyklus endet mit	Mess- punkt Nr.	O (*) (Gew.-%)	Si (Gew.-%)	Al (Gew.-%)	Fe (Gew.-%)	Ca (Gew.-%)	P (Gew.-%)	Cl (Gew.-%)	Total (Gew.-%)	Anzahl der Mess. (n)
1	0,0	Oxidation	1	30,3	0,38	0,23	69,1	–	–	–	100	5
			2	30,2	0,32	0,09	69,4	–	–	–	100	3
			3	30,2	0,20	0,26	69,3	–	–	–	100	2
			4	30,2	0,34	–	69,4	–	–	–	100	3
			5	30,2	0,29	–	69,5	–	–	–	100	3
			6	30,1	0,16	–	69,7	–	–	–	100	3
2	0,5	Reduktion	1	30,1	0,14	–	69,7	–	–	–	100	3
			2	16,7	0,29	0,21	82,8	–	–	–	100	4
			3	17,1	0,64	0,40	81,9	–	–	–	100	3
			4	30,4	0,57	0,30	68,7	–	–	–	100	3
			5	30,2	0,36	0,05	69,4	–	–	–	100	4
3	0,5	Reduktion	1	30,1	0,14	–	69,6	–	–	0,16	100	3
			2	30,0	0,29	0,21	68,7	–	–	0,75	100	4
			3	30,2	0,21	–	69,6	–	–	–	100	3
			4	30,3	0,35	0,32	69,0	–	–	–	100	3
			5	30,1	0,14	–	69,8	–	–	–	100	3
4	1,0	Oxidation	1	30,1	0,15	0,09	69,7	–	–	–	100	5
			2	38,5	0,33	0,44	2,03	40,2	16,2	–	100	5
			3	30,1	0,17	–	69,7	–	–	–	100	5
			4	52,5	45,3	0,12	1,92	–	–	–	100	5
5	5,0	Oxidation	1	30,2	0,29	0,20	69,4	–	–	–	100	3
			2	30,3	0,28	0,27	69,2	–	–	–	100	3
			3	30,4	0,41	0,40	68,8	–	–	–	100	4
			4	30,4	0,44	0,43	68,7	–	–	–	100	3
			5	30,4	0,44	0,50	68,6	–	–	–	100	5
Tab. 0-17	EDS-Punktmessungen der Probe Hämatiterz, Sishen (TK) nach 0,0, 0,5, 1,0 und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen).											
	O (*): Die Sauerstoffgehalte wurden softwareseitig errechnet.											

Pro- be Nr.	Anz. der Red.-Ox.- Zyklen	Finaler Red.-Ox. Zyklus endet mit	Mess- punkt Nr.	O (*) (Gew.-%)	Si (Gew.-%)	Al (Gew.-%)	Fe (Gew.-%)	Ca (Gew.-%)	K (Gew.-%)	Mg (Gew.-%)	Mn (Gew.-%)	Cl (Gew.-%)	Total (Gew.-%)	Anzahl der Mess. (n)
1	0,5	Reduktion	1	30,7	1,09	0,28	67,7	–	–	–	–	–	100	4
			2	30,8	1,09	0,51	67,3	–	–	–	–	–	100	6
			3	30,8	1,09	0,64	67,2	–	–	–	–	–	100	14
			4	30,6	0,78	0,47	68,0	–	–	–	–	–	100	4
			5	30,5	0,81	0,29	68,1	–	–	–	–	–	100	3
2	1,0	Oxidation	1	30,5	0,71	0,30	68,5	–	–	–	–	–	100	4
			2	30,4	0,52	0,15	68,9	0,11	–	–	–	–	100	3
			3	30,4	0,55	0,19	68,9	–	–	–	–	–	100	6
			4	30,7	1,20	0,24	67,8	–	–	–	–	–	100	4
			5	30,2	0,19	0,15	69,5	–	–	–	–	–	100	5
3	5,0	Oxidation	1	30,3	0,24	0,25	68,9	0,10	–	0,24	–	–	100	5
			2	30,9	1,32	0,63	66,1	0,74	–	0,25	–	–	100	5
			3	34,1	0,95	0,29	28,8	10,5	–	24,2	0,68	0,49	100	5
			4	30,8	1,00	0,55	67,0	0,45	–	0,26	–	–	100	5
			5	46,6	30,6	9,27	2,87	–	10,4	–	–	–	100	5
			6	31,0	1,49	0,56	66,5	0,37	–	0,11	–	–	100	7
4	14,5	Reduktion	1	30,7	1,07	0,46	67,6	0,15	–	–	–	–	100	6
			2	30,5	0,71	0,38	68,0	–	–	–	–	0,30	100	6
			3	30,5	0,70	0,28	68,5	–	–	–	–	–	100	5
			4	30,5	0,75	0,28	68,4	–	–	–	–	–	100	7
			5	30,2	0,16	0,25	69,5	–	–	–	–	–	100	3
			6	30,2	0,14	0,24	69,4	–	–	–	–	–	100	3

Tab. 0-18 | EDS-Punktmessungen der Probe Roter Glaskopf, Toulkine (IMI) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen).

O (*): Die Sauerstoffgehalte wurden softwareseitig errechnet.

Pro- be Nr.	Anz. der Red.-Ox.- Zyklen	Finaler Red.-Ox. Zyklus endet mit	Mess- punkt Nr.	O (*)	Si	Al	Fe	Ti	Mn	Cl	Total	Anzahl der Mess. (n)	
				(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)		
1	0,0	Oxidation	1	30,1	0,15	–	69,9	–	–	–	100	5	
			2	30,1	0,14	–	69,8	–	–	–	100	5	
			3	30,1	0,16	–	69,8	–	–	–	100	5	
			4	30,1	–	–	69,9	–	–	–	100	2	
2	0,5	Reduktion	1	30,2	0,18	0,12	69,5	–	–	–	100	3	
			2	30,1	0,19	0,12	69,6	–	–	–	100	2	
			3	30,2	0,18	0,17	69,6	–	–	–	100	3	
			4	30,2	0,18	0,16	69,3	0,12	–	–	–	100	4
			5	30,2	0,19	–	69,6	–	–	–	–	100	5
3	0,5	Reduktion	1	30,1	0,11	–	69,6	–	–	–	100	7	
			2	30,1	0,14	–	69,5	–	–	–	100	3	
			3	30,3	0,38	0,13	69,0	–	–	–	100	3	
4	0,5	Reduktion	1	30,2	0,17	–	69,4	–	–	–	100	5	
			2	30,1	0,11	–	69,5	–	–	–	100	5	
			3	30,1	0,14	0,14	69,3	–	–	0,27	100	5	
			4	30,1	0,17	–	69,4	–	–	0,18	100	5	
5	1,0	Oxidation	1	30,2	0,25	–	69,5	–	–	–	100	5	
			2	30,2	0,17	–	69,6	–	–	–	100	5	
			3	30,2	0,20	–	69,6	–	–	–	100	5	
			4	30,1	0,17	–	69,7	–	–	–	100	3	
			5	30,2	0,18	–	69,6	–	–	–	100	4	
6	5,0	Oxidation	1	30,2	0,21	–	69,6	–	–	–	100	5	
			2	30,2	0,22	–	69,6	–	–	–	100	4	
			3	30,2	0,20	–	69,7	–	–	–	100	2	
			4	30,3	0,32	0,15	69,2	–	–	–	100	3	
			5	30,2	0,23	0,12	69,5	–	–	–	100	3	
			6	30,1	0,16	0,10	69,8	–	–	–	100	2	
7	14,5	Reduktion	1	30,1	0,16	0,17	67,9	0,51	0,79	0,40	100	4	
			2	30,1	0,13	–	69,7	–	–	–	100	3	
			3	30,3	0,47	0,18	68,5	–	0,54	–	100	3	

Tab. 0-19 EDS-Punktmessungen der Probe MIOX ME400, Waldenstein (KMI) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen).

O (*): Die Sauerstoffgehalte wurden softwareseitig errechnet.

Pro- be Nr.	Anz. der Red.-Ox.- Zyklen	Finaler Red.-Ox. Zyklus endet mit	Mess- punkt Nr.	O (*) (Gew.-%)	Si (Gew.-%)	Al (Gew.-%)	Fe (Gew.-%)	Ti (Gew.-%)	Total (Gew.-%)	Anzahl der Mess. (n)
1	0,0	Oxidation	1	30,2	0,20	0,19	69,3	–	100	6
			2	30,2	0,13	0,21	69,3	–	100	5
			3	30,2	0,15	0,11	69,4	–	100	7
2	0,5	Reduktion	1	30,3	0,14	0,12	68,6	0,70	100	5
			2	30,2	0,11	0,09	69,0	0,46	100	5
			3	30,3	0,11	0,15	68,7	0,63	100	5
			4	30,3	0,14	0,13	68,7	0,64	100	5
3	1,0	Oxidation	1	30,2	0,17	0,18	69,4	–	100	5
			2	30,1	0,11	–	69,6	–	100	5
			3	30,2	0,13	0,11	69,5	–	100	6
4	1,0	Oxidation	1	30,2	0,28	0,14	69,4	–	100	5
			2	30,2	0,16	0,16	69,6	–	100	3
			3	30,1	0,18	0,11	69,7	–	100	3
			4	30,2	0,17	0,18	69,5	–	100	3
			5	30,2	0,17	0,20	69,4	–	100	3
			6	30,2	0,19	0,18	69,4	–	100	3
5	5,0	Oxidation	1	30,3	0,25	0,16	69,1	0,24	100	5
			2	30,5	0,29	0,34	67,8	1,05	100	5
			3	30,2	0,15	0,20	69,2	0,37	100	5
			4	30,3	0,19	0,28	69,2	0,16	100	9
6	14,5	Reduktion	1	30,2	0,26	–	69,5	–	100	5
			2	30,2	0,16	0,14	69,5	–	100	6
			3	30,1	0,17	–	69,6	–	100	3
			4	30,2	0,17	0,12	69,5	–	100	3
			5	53,0	46,3	–	0,73	–	100	3
			6	30,1	0,16	–	69,7	–	100	3

Tab. 0-20 EDS-Punktmessungen der Probe Hämatiterz, Norwegen (DH) nach 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen).

O (*): Die Sauerstoffgehalte wurden softwareseitig errechnet.

Pro- be Nr.	Anz. der Red.-Ox.- Zyklen	Finaler Red.-Ox. Zyklus endet mit	Mess- punkt Nr.	O (*)	Si	Al	Fe	Mg	Total (Gew.-%)	Anzahl der Mess. (n)
				(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)		
1	0,5	Reduktion	1	30,3	0,37	–	68,9	0,25	100	5
			2	30,5	0,57	–	67,8	0,87	100	5
			3	52,8	45,6	–	1,30	–	100	2
			4	30,5	0,46	0,16	67,5	1,23	100	5
			5	30,2	0,34	–	69,2	–	100	5
2	1,0	Oxidation	1	53,0	46,2	–	0,74	–	100	3
			2	30,5	0,79	–	68,3	0,34	100	5
			3	30,6	1,05	–	68,2	0,19	100	3
			4	30,4	0,44	0,24	68,9	0,20	100	5
			5	30,2	0,27	–	69,5	–	100	5
3	5,0	Oxidation	1	30,8	1,45	–	67,5	0,18	100	3
			2	30,5	0,88	–	68,3	0,14	100	4
			3	52,9	46,0	–	1,03	–	100	3
			4	39,1	18,1	0,21	42,3	0,22	100	3
			5	30,2	0,19	–	69,6	–	100	3
4	14,5	Reduktion	1	51,9	43,6	0,11	3,39	1,07	100	2
			2	36,4	12,3	–	49,7	1,48	100	3
			3	30,2	0,17	0,10	69,1	0,35	100	3
			4	30,1	0,12	–	69,8	–	100	2

Tab. 0-21 EDS-Punktmessungen der Probe Bändereisenerz, Bogalatladi (RSA) nach 0,5, 1,0, 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen).

O (*): Die Sauerstoffgehalte wurden softwareseitig errechnet.

Pro- be Nr.	Anz. der Red.-Ox.- Zyklen	Finaler Red.-Ox. Zyklus endet mit	Mess- punkt Nr.	O (*) (Gew.-%)	Si (Gew.-%)	Al (Gew.-%)	Fe (Gew.-%)	Ca (Gew.-%)	Na (Gew.-%)	K (Gew.-%)	Mg (Gew.-%)	Ti (Gew.-%)	P (Gew.-%)	Mn (Gew.-%)	Cl (Gew.-%)	Total (Gew.-%)	Anzahl der Mess. (n)		
1	0,0	Oxidation	1	32,0	1,84	1,69	62,7	0,29	–	0,10	0,62	0,24	0,54	–	–	100	4		
			2	32,0	1,95	1,60	62,8	0,27	–	–	0,64	0,19	0,51	–	–	100	4		
			3	32,6	2,41	2,98	60,0	0,30	–	0,11	0,54	0,51	0,43	–	0,21	100	4		
			4	32,8	2,43	3,89	59,3	0,25	–	0,12	0,61	0,11	0,39	–	0,14	100	5		
			5	32,7	2,39	3,83	59,5	0,26	–	0,17	0,55	0,11	0,35	–	0,16	100	6		
2	0,0	Oxidation	1	32,3	1,99	2,96	61,2	0,31	–	0,19	0,59	–	0,39	–	0,12	100	5		
			2	32,5	2,46	3,17	60,1	0,30	–	0,25	0,67	–	0,37	–	0,16	100	5		
			3	32,2	2,05	2,81	61,6	0,25	–	0,26	0,44	–	0,35	–	0,12	100	5		
			4	32,2	1,75	2,87	61,5	0,32	–	0,19	0,67	–	0,43	–	–	100	5		
			5	32,4	2,17	2,92	61,1	0,25	–	0,23	0,61	–	0,39	–	–	100	5		
3	0,5	Reduktion	1	52,9	46,0	0,32	0,82	–	–	–	–	–	–	–	–	–	100	3	
			2	31,0	1,35	0,60	63,4	0,93	0,30	0,45	1,73	–	–	–	0,29	100	5		
			3	39,4	5,36	3,54	11,3	26,9	0,33	0,20	0,62	–	10,8	–	0,17	100	5		
			4	32,4	2,26	2,77	61,1	0,38	–	–	0,53	0,18	0,34	–	–	100	3		
			5	32,3	2,02	3,14	61,6	0,09	–	–	0,48	0,16	0,16	–	–	100	3		
			6	30,9	0,62	0,43	65,7	1,45	–	–	0,10	–	0,74	–	–	100	3		
			7	52,6	45,1	0,09	1,61	0,27	–	–	–	0,20	0,23	–	–	–	100	3	
4	5,0	Oxidation	1	30,2	0,20	0,23	69,0	0,20	–	–	0,12	–	–	–	–	–	100	5	
			2	41,9	18,6	8,10	25,9	3,23	0,65	0,69	0,51	0,11	0,23	0,30	–	–	100	5	
			3	36,9	5,01	2,43	33,2	14,9	0,15	0,20	0,42	0,16	6,46	0,33	0,18	–	100	5	
			4	30,1	0,19	0,10	69,7	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	100	4
			5	30,2	0,21	0,11	69,5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	100	3
			6	32,4	2,22	2,77	60,9	0,51	–	–	0,45	0,44	0,37	–	–	–	–	100	4
			7	51,7	42,7	0,85	4,35	–	–	–	0,19	–	0,19	–	–	–	–	100	3

Tab. 0-22 EDS-Punktmessungen der Probe Oolithisches Eisenerz, Haverlahwiese (SGA) nach 0,0, 0,5, und 5,0 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen).

O (*): Die Sauerstoffgehalte wurden softwareseitig errechnet.

Pro- be Nr.	Anz. der Red.-Ox.- Zyklen	Finaler Red.-Ox. Zyklus endet mit	Mess- punkt Nr.	O (*)	Si	Al	Fe	Mg	Ti	Mn	Cl	Total	Anzahl der Mess. (n)
				(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	
1	0,0	Oxidation	1	36,1	0,38	0,21	27,3	0,12	35,0	0,71	0,27	100	5
			2	36,7	0,23	0,26	23,1	0,23	38,9	0,57	–	100	6
			3	35,7	0,16	–	29,1	0,35	33,6	0,91	–	100	5
			4	35,6	0,14	–	30,2	0,33	32,8	0,84	–	100	5
2	0,5	Reduktion	1	34,8	0,19	0,21	35,2	–	28,3	1,24	–	100	6
			2	40,0	0,50	2,35	3,64	–	53,5	–	–	100	5
			3	35,2	0,18	0,11	32,9	–	30,5	1,15	–	100	5
			4	35,3	0,26	0,18	32,2	–	31,0	1,04	–	100	5
			5	39,9	0,21	0,11	1,48	–	58,3	–	–	100	5
			6	34,6	0,16	0,10	35,9	–	27,5	1,88	–	100	5
			7	35,1	0,17	–	32,3	–	30,8	1,75	–	100	5
3	0,5	Reduktion	1	33,1	0,36	0,11	48,6	0,16	17,1	0,21	0,27	100	6
			2	31,1	0,13	–	62,6	–	5,98	0,13	–	100	3
			3	36,4	0,19	0,77	8,63	2,62	39,9	11,50	–	100	7
			4	37,3	0,14	–	18,7	0,13	43,2	0,40	–	100	4
4	1,0	Oxidation	1	34,8	0,12	–	36,3	0,24	27,8	0,63	–	100	3
			2	37,0	0,17	0,15	21,5	0,14	40,8	0,42	–	100	3
			3	35,2	0,16	0,30	33,6	0,20	30,0	0,56	–	100	4
5	2,5	Reduktion	1	30,4	0,16	–	66,7	–	1,87	0,84	–	100	4
			2	34,0	0,16	0,17	12,1	0,41	35,8	14,9	–	100	5
			3	30,9	0,18	–	63,4	–	4,82	0,65	–	100	5
			4	36,7	0,19	–	17,4	–	42,8	1,11	–	100	5
			5	38,1	0,16	0,77	10,3	–	48,1	2,44	0,14	100	4
6	5,0	Oxidation	1	37,9	0,18	–	14,8	0,18	46,4	0,46	–	100	5
			2	36,4	0,20	–	25,1	0,28	37,3	0,61	–	100	5
			3	33,9	0,23	0,46	43,2	0,19	21,4	0,65	–	100	3
			4	30,8	0,25	0,23	65,6	0,14	2,93	0,38	–	100	5
			5	34,1	0,19	0,45	40,9	0,14	23,4	0,79	–	100	4
			6	30,3	0,18	0,10	67,0	0,26	1,41	0,75	–	100	5
			7	30,3	0,20	–	67,2	0,20	1,09	1,01	–	100	6
			8	39,2	0,29	–	6,22	–	53,9	0,38	–	100	3
			9	38,1	0,56	0,20	13,9	–	46,6	0,66	–	100	2
7	5,0	Oxidation	1	36,1	0,22	0,55	19,9	–	37,6	5,67	–	100	5
			2	30,1	0,14	0,10	67,0	–	1,10	1,63	–	100	5
			3	37,9	0,31	0,19	13,0	–	46,9	1,75	–	100	5
			4	38,6	0,27	0,22	10,0	–	50,4	0,55	–	100	5
			5	40,0	10,5	8,27	26,6	–	12,6	1,14	–	100	5
8	14,5	Reduktion	1	30,3	0,15	–	68,6	–	0,83	0,46	–	100	3
			2	38,5	0,40	0,17	10,9	–	49,4	0,63	–	100	4
			3	32,3	0,20	–	53,6	–	13,2	0,55	–	100	5
			4	30,2	0,14	–	67,7	–	1,23	0,68	–	100	4

Tab. 0-23 EDS-Punktmessungen der Probe Ilmeniterz, Capel (IFK) nach 0,0, 0,5, 1,0, 2,5 5,0 und 14,5 Red.-Ox.-Zyklen mittels EMS (15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Strahlstromstärke). Fett markiert sind die jeweils höchsten Messwerte einer Messung (Sauerstoff ist hiervon ausgenommen).

O (*): Die Sauerstoffgehalte wurden softwareseitig errechnet.

Anhang B – Eigenständigkeitserklärung

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel „Charakterisierung umweltneutraler, natürlicher eisenhaltiger Sauerstoffträger für Chemical-Looping-Combustion (CLC)-Kraftwerke“ selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe; aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Declaration of Authorship

I hereby certify that the dissertation entitled "Charakterisierung umweltneutraler, natürlicher eisenhaltiger Sauerstoffträger für Chemical-Looping-Combustion (CLC)-Kraftwerke" is entirely my own work except where otherwise indicated. Passages and ideas from other sources have been clearly indicated.

Name/Name: Alexander Schopf

Unterschrift/Signed: _____

Datum/Date: 8. Juni 2018/8 June 2018

Anhang C – Lebenslauf des Autors

PERSÖNLICHE DATEN

Geburtsdatum, -ort 26. März 1977, Stuttgart-Bad Cannstatt
 Nationalität deutsch

BERUFLICHE TÄTIGKEITEN

05/1997 – 12/2015 Druckerei Schopf GmbH, Gerlingen, seit 2008 als Geschäftsführer

STUDIUM | PROMOTION

11/2011 – 06/2018 **Promotion** an der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart bei Prof. Dr. Hans-Joachim Massonne
Thema: „Charakterisierung umweltneutraler, natürlicher eisenhaltiger Sauerstoffträger für Chemical-Looping-Combustion (CLC)-Kraftwerke“

02/2015 – 07/2015 **Berufsbegleitendes Kontaktstudium ‚Technische Dokumentation‘**, Hochschule Karlsruhe – Technik und Wirtschaft

04/2002 – 02/2009 **Studium der Mineralogie**, Universität Stuttgart
 Abschluss: **Diplom-Mineraloge**
 Thema der Diplomarbeit: *„Mineralogische Untersuchungen an Aschen des Oxyfuel- und des Luftverbrennungsprozesses im Versuchskraftwerk – ein Vergleich“*

Hauptfächer: Allgemeine und angewandte Mineralogie, Kristallografie
 Nebenfächer: Petrologie-Geochemie-Lagerstättenkunde, Keramik, Metallkunde, Experimentalphysik

10/1997 – 03/2002 **Studium der Geologie und Paläontologie**, Universität Stuttgart

AUSZEICHNUNGEN | STIPENDIEN

10/2011 – 09/2014 **Promotionsstipendium** bei der Friedrich-Naumann-Stiftung für die Freiheit

10/2013 **Verleihung des Preises** für besonderes studentisches Engagement der Universität Stuttgart

GRUNDWEHRDIENST

07/1996 – 04/1997 Feuerleitsoldat beim 4./Gebirgsartilleriebataillon 225, Füssen