

## Problematika utrjevanja piritnih peletov pri temperaturah praženja

UDK: 622.792  
ASM/SLA: B 15 p, B 16 b

B. Zalar, J. Wohinz, A. Valant

*Članek ne obravnava izdelavo zelenih peletov iz piritnih koncentratov, ki ni tako problematična kot so procesi utrjevanja. Obravnavani so rezultati raziskav postopnega ogrevanja in trenutne toplotne obremenitve v oksidacijski in nevtralni atmosferi, obdelani so rezultati raziskav dilatacij in rezultati raziskav na talilnem mikroskopu. Pojavi nabrekanja in razpadanja piritnih peletov ob popolni izgubi trdnostnih lastnosti so pojasnjeni tudi z aspekta teoretičnih predpostavk.*

### UVOD

Po praženju piritnih koncentratov, pri čemer uporabimo sproščeni  $\text{SO}_2$  za proizvodnjo žveplove kisline, so preostali piritni ogorki surovina za pridobivanje železa in drugih neželeznih kovin. Zelo uporabljana in tudi pri nas preizkušana tehnologija je peletiziranje ogorkov, utrjevanje dobljenih peletov z istočasnim odstranjevanjem ali pridobivanjem neželeznih in drugih prisotnih elementov ter, alternativno, tehnologija direktne redukcije do takojmenovanih metaliziranih peletov.

Študijo o predhodnem peletiziranju surovih piritnih koncentratov že pred praženjem pa je narekovala predvsem potreba po preureditvi peletizacijskih in pražilnih industrijskih naprav za praženje peletiziranih cinkovih koncentratov. Brez bistvenejših konstrukcijskih in tehnoloških sprememb naj bi izkoristili vse te obstoječe industrijske naprave za peletizacijo in praženje piritnih koncentratov. Namesto prašnatih piritnih ogorkov, ki jih običajno dobimo iz pražilnih naprav piritnih koncentratov, naj bi dobili ogorke že v obliki

manjših utrjenih peletov. S tem bi še nadalje lahko izkoriščali obstoječe, skoraj nove industrijske naprave in prihranili bi si eno fazo priprave ogorkov za nadaljnjo predelavo.

Raziskave so obsegale študije in poskuse številnih posameznih problemov: od kemijskih in fizikalnih vrednotenj piritnih koncentratov, preko določevanja najoptimalnejših veziv za peletiziranje, določanje optimalnih tehnoloških pogojev sušenja in žganja zelenih peletov ter vse ustrezne meritve fizikalnih lastnosti dobljenih peletov. V pričujočem prispevku navajamo samo poskuse sušenja, utrjevanja, oziroma praženja z ustreznimi rezultati, ker je le-to tako tehnološko kritično, da ni nobene možnosti praktične aplikacije. Nadaljnja študija vzrokov tega dejstva ni bila pomembna samo za razčiščenje konkretnega aplikativnega problema, temveč tudi za splošni prispevek k spoznavanju ponašanja železovih sulfidov v metalurških procesih.

### KVALITATIVNE LASTNOSTI OBRAVNAVANIH PIRITNIH KONCENTRATOV

Z mineraloško mikroskopskimi raziskavami obruskov v odsevni svetlobi smo ugotovili, da je piritni koncentrat relativno zelo čist. Izmed rudnih mineralov je navzoč samo pirit. Zelo redko je bilo opaziti hematit, halkopirit in sfalerit. Mikroskopski pregled zbruska v presevni svetlobi in pod navzkrižnimi nikoli je dokazal, da med nerudnimi minerali absolutno prevladuje kremen.

Iz omenjenih mikroskopskih analiz smo lahko predpostavili, da je od skupno prisotnega železa ca. 0,5 % vezanega v obliko hematitnega oksida. Če dalje predpostavimo, da je ves baker vezan na halkopirit in cink na sfalerit, lahko iz izdelanih kemičnih analiz določimo mineralno sestavo piritnega koncentrata; podana je v tabeli 1.

Mgr. Bogdan Zalar, dipl. ing. metalurgije, samostojni raziskovalec Metalurškega inštituta v Ljubljani

Janez Wohinz, dipl. ing. kemije, samostojni raziskovalec Metalurškega inštituta v Ljubljani

Anton Valant, dipl. tehnik, Metalurški inštitut Ljubljana

Tabela 1: Mineralna sestava glavnih rudnih komponent v obravnavanem piritnem koncentratu

Rud. komp. (%)	Fe (%)	Cu (%)	Zn (%)	S (%)	O (%)
FeS <sub>2</sub>	92,503	43,06		49,446	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,710	0,50			0,21
CuFeS <sub>2</sub>	0,690	0,21	0,24	0,24	
ZnS	0,836		0,56	0,276	
	94,739	43,77	0,24	0,56	49,962
					0,21

Obravnavani piritni koncentrat je ruskega izvora in vsebuje zato tudi 0,16 % As. Od ostalih važnejših komponent omenjamo še 3,09 % SiO<sub>2</sub> in 0,95 odstotka Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

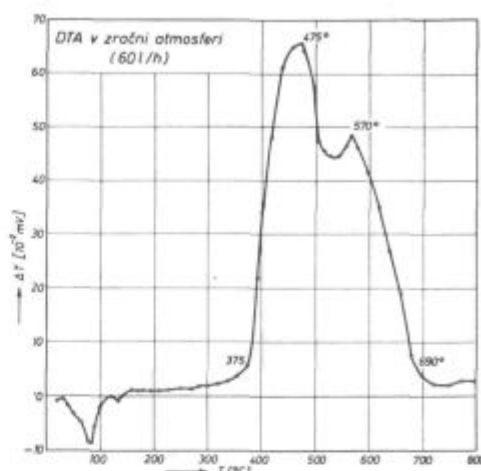
Zaradi flotacijskega postopka je piritni koncentrat prepojen s flotacijskim sredstvom, katerega substance so nalepljene na zrna koncentrata in povzročajo njegovo oleofilno lastnost. To je ovira za intimno navlaževanje zrn z vodo, koncentrat je hidrofoben.

Določitev zrnatosti je bila možna samo z mokrim sejanjem, ker so se sušeni fini delci zlepili v rahlo sprijete grudice. Sejalne analize dokazujejo precejšnje variacije med posameznimi preiskovanimi vzorci. Tako se spreminja delež frakcij nad 100 μm od ca. 9 % do ca. 28 % in tudi delež frakcij pod 40 μm od ca. 46 % do 34 %.

Določitev specifične površine po Blainu je povzročalo težave. Sušenje koncentrata, ki je za točno določanje potrebno, ni po nobeni metodi dalo zaželenega efekta. Tudi poskus s H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ni uspel, ostanek vlage je bil stalno 4 %. Pri sušenju v termostatu pri 105° C so se vzorci piritnega koncentrata zlepili in bi strtje grudic verjetno povzročalo večje izkrivljanje realnih rezultatov kot pa vsebnost 4 % H<sub>2</sub>O. Specifična teža piritnega koncentrata je 4,5 g/cm<sup>3</sup>, specifična površina pa ca. 550 cm<sup>2</sup>/g. Popolnoma suh koncentrat bi imel verjetno večjo specifično površino.

Diferenčno termični analizi obravnavanih piritnih koncentratov v oksidacijski in nevtralni atmosferi posredujejo orientacijske podatke o poteku glavnih reakcij pri pražilnih procesih. Z ozirom na zgolj informativno kvalitativni značaj analize niso bile tako precizno izvajane, da bi jih mogli uporabiti tudi za kvantitativne določitve reakcij. Uporabljali smo cevno uporovno pečico s Ø = 2,3 cm; hitrost ogrevanja 10° C/min, posodica za vzorce iz Ni-folije, volumna vzorca in primerjalne snovi glinice približno enaka.

Na sliki 1 je prikazana krivulja DTA za piritni koncentrat, ogrevan v zračnem toku 10 l/h, kar daje z ozirom na premer reakcijske cevi hitrost pretoka 4,04 cm s<sup>-1</sup>. Temperaturo ca. 375° C lahko smatramo za začetek reakcij oksidacije Fe-sulfi-

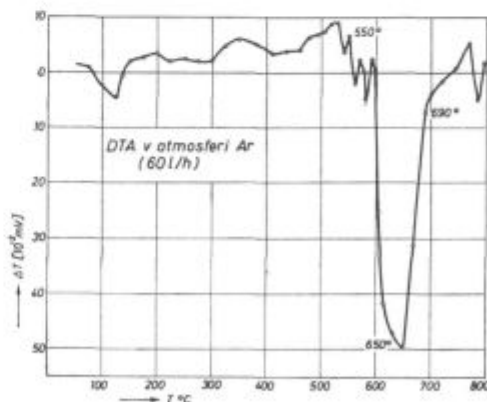


Slika 1 Orientacijsko kvalitativna DTA obravnavanega piritnega koncentrata v pretoku zraka hitrosti 4,04 cm s<sup>-1</sup>

Fig. 1 Approximate qualitative DTA of the investigated pyrite concentrate in air flow rate 4.04 cm/s

dov. Rezultati obširnih in podrobnih mineraloških analiz piritnih koncentratov pri višjih temperaturah v oksidacijski atmosferi pa so dokazali pojav površinske reakcije oksidacije piritna skoraj sočasno z razkrojem piritna v pirotin in žveplo. Tem ugotovitvam ustrezno si je možno razlagati padec krivulje in ponovni rahli dvig pri ca. 570° C z endotermnim vplivom razkrojne reakcije (iz slike 2 je možno ugotoviti začetek endotermnega razkroja pri ca. 550° C) in z dodatno oksidacijo nastalega žvepla.

Na sliki 2 prikazujemo krivuljo DTA za piritni koncentrat, ogrevan v istem pretoku argona. Začetni minimalni eksotermni odkloni za obravnavo problema niso bistveni. Pri ca. 550° C se začne reakcija razkroja FeS<sub>2</sub> z maksimalnim endotermnim odklonom pri ca. 650° C in zaključkom reakcije pri temperaturi okoli 690° C.



Slika 2 Orientacijsko kvalitativna DTA obravnavanega piritnega koncentrata v pretoku argona hitrosti 4,04 cm s<sup>-1</sup>

Fig. 2 Approximate qualitative DTA of the investigated pyrite concentrate in argon flow rate 4.04 cm/s

## REZULTATI PREISKAV FIZIKALNIH LASTNOSTI PIRITNIH PELETOV

Osnovna zahteva vsake tehnologije priprave peletov za nadaljnje predelave v metalurških agregatih so primerne fizikalne lastnosti. Trdnost peletov mora biti tolikšna, da prenese vse mehanske obremenitve nadaljnjih procesov predelave, optimalna poroznost mora ostati tudi pri takšnih utrjenih peletih, zadovoljive morajo biti reakcijske sposobnosti, toplotne in električne prevodnosti.

Kljub zelo neugodni specifični površini (ca. 550 cm<sup>2</sup>/g), ki je precej pod potrebnim minimumom (1200 cm<sup>2</sup>/g) in kljub hidrofobnosti obravnavanih piritnih koncentratov ni problematično formiranje zelenih peletov z bentonitnim vezivom (1 %-ni dodatek) brez vsakega dodatka drugih primesi in vode. Trdnosti zelenih peletov se ne razlikuje od običajnih normalnih vrednosti (4,9—11,8 N/pelet ali 0,5—1,2 kp/pelet). Sušenje zelenih peletov poteka običajno v temperaturnem območju do 300° C. Dobljene trdnostne lastnosti piritnih peletov v tem območju sušenja so zadovoljive (do ca. 39,2 N/pelet ali ca. 4,0 kp/pelet).

Procesi utrjevanja peletov, s katerimi je potrebno doseči trdnosti od 784—980 N/pelet (80—100 kp/pelet), potekajo pri temperaturah, pri katerih se pojavljajo začetki sintranja posameznih zrn, vendar ne še občutnejše nataljevanje. Običajno je potrebno za vsak material te temperature posebej določiti in so relativno precej visoke (1000—1250° C in več).

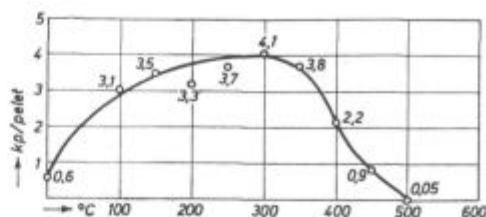
### Preiskave trenutne toplotne obremenitve

Obstojnost predhodno posušenih (pri 250° C) piritnih peletov proti trenutnim toplotnim obremenitvam pri 1000° C in 900° C je skoraj nična. Dоследno se pojavlja razpad peletov. Razpokanje nastopi skoraj v trenutku ob vstavitvi v peč ali pa po zelo kratkem času. Vrsta veziva nima na ta pojav nobenega vpliva. Le peleti, izdelani z vezivom NaCl, so bili sicer počeni, vendar že intenzivneje zataljeni. Tudi velikost posameznih peletov, ki sicer precej vplivajo na trdnostne lastnosti, ne vpliva na njih obstojnost.

### Preiskave postopne toplotne obremenitve

Poskuse obstojnosti piritnih peletov v postopni toplotni obremenitvi smo delali v normalni zračni in dušikovi atmosferi (dušik pred vstopom v peč smo vodili skozi na 150° C ogrevano cevko, napolnjeno s Cu-opilki, z namenom zmanjšanja morebitne prisotnosti kisika na minimum). Pri naraščanju temperature od 20° C do 1000° C v času 150 minut so vsi peleti razpokali, oziroma razpadli v zračni in duškovni atmosferi. Dobljeni rezultati dokazujejo, da vzrok razpada peletov ni samo trenutna toplotna obremenitev. Takšna obremenitev lahko verjetno proces le pospeši, sicer pa pri postopnem naraščanju temperature razpokanje peletov ravno tako nastopa.

Trdnostne lastnosti peletov (slika 3) v zračni atmosferi od približno 350° C naprej padajo, kar pomeni začetke deformacije mehanske zgradbe peleta. Pri 500° C nastopi skoraj že popolna izguba trdnosti.



Slika 3

Poprečne trdnosti piritnih peletov pri postopnem ogrevanju (5—10° C/min) v zračni atmosferi

Fig. 3

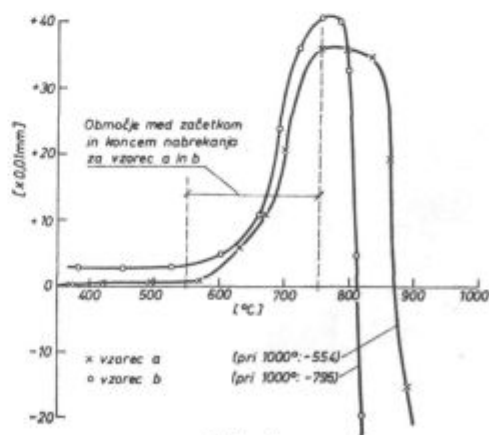
Average strengths of pyrite pellets during gradual heating (5—10° C/min) in air

Med 500° C in 600° C se začenja deformacija tudi v dušikovi atmosferi. S tem smo že pri teh začetnih poskusih ugotovili, da že premena piritna v pirotin povzroča nabrekanje, pokanje in razpadanje piritnih peletov.

### Preiskave dilatacije pri višjih temperaturah

Poleg končnega razpada piritnih peletov pri višjih temperaturah je bilo opaziti v začetku ogrevanja precejšnje naraščanje volumna peletov. Rezultati informativnih raziskav dilatacije v odvisnosti od temperature so v obliki krivulj prikazani na sliki 4.

Vzorci piritnega koncentrata smo vstavili v kvarčno cevko z zaprtim dnom premera 8,5 mm. Pri vseh paralelnih poskusih smo nasuli vzorce 32 mm visoko in jih stisnili s silo 19,61 N (2 kp). Zgornja ploskev vzorca je bila preko prečničnega bata vezana z mernim instrumentom, umerjenim na skalo občutljivosti 10<sup>-2</sup> mm. Kvarčno cevko z vzorcem smo vstavili v zaščitno cev in okoli nje



Slika 4

Krivulji vertikalnih dilatacij obravnavanega piritnega koncentrata v odvisnosti od temperature

Fig. 4

Curves of vertical dilatations of the investigated pyrite concentrate as a function of temperature

namestili uporovno pečico. Vse vzorce smo predhodno sušili pri 250° C. Kontrolirali smo tudi upor merilnega instrumenta in ugotovili, da ne narašča z naraščanjem pritiska nanj. Naraščanje temperature pri vseh poskusih je bilo 50° C na minuto.

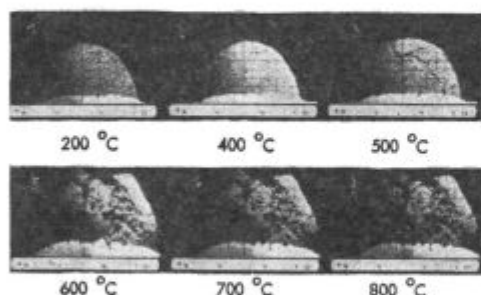
Z oziroma na izvedbo aparature dilatacijskih merjenj izkazujejo rezultati povečevanje volumna v vertikalni smeri (pri čemer je zavestno z ozirom na zgolj informativni značaj preiskave izključen vpliv dilatacijskih sil v drugih smereh). Začetek naraščanja je pri temperaturi ca 550° C in je od ca. 650° C naraščanje zelo intenzivno. Reakcije so v primeru tega poskusa potekale v izraziti lastni atmosferi. Temperature začetnih dilatacij so višje od temperatur začetka padanja trdnosti, ki smo jih dobili s poskusi v intenzivni zračni atmosferi. To je razumljivo zaradi tega, ker smo pri trdnostnih poskusih pelete obremenjevali z zunanjo silo, pri teh pa je silo povzročal sam proces dilatacije. Malo nad 700° C naraščanje pojema in od 800° C naprej volumen naglo pada.

#### Preiskave na talilnem mikroskopu

Potrditev dosedanjih ugotovitev popolne izgube trdnostnih lastnosti piritnih peletov pri višjih temperaturah so dale preiskave na Leitzovem talilnem mikroskopu. Naraščanje temperature je bilo 10° C/min. Peiskave smo naredili v zračnem pretoku 60 l/h in v pretoku argona (60 oziroma 100 l/h). Rezultati so razvidni iz slik 5 in 6.

Slika 5 prikazuje ponašanje piritnih peletov pri poviševanju temperature v zračnem pretoku. Podrobnejša primerjava peleta pri 400° C s peletom pri 200° C že nakazuje rahlo nabrekanje peleta pri 400° C, predvsem v spodnjem desnem robu. Pri 500° C so razpoke že močno vidne, pri 580° C pa pelet že kaže znake razpadanja.

V nevtralni atmosferi se pri poviševanju temperature prvi rahli znaki nabrekanja kažejo pri 500° C, vendar zelo nezazvano. Pri 600° C so ti znaki že znatnejši, pri 620° C precej vidni. Razpoke nastopajo pri 650° C in se s poviševanjem temperature večajo.

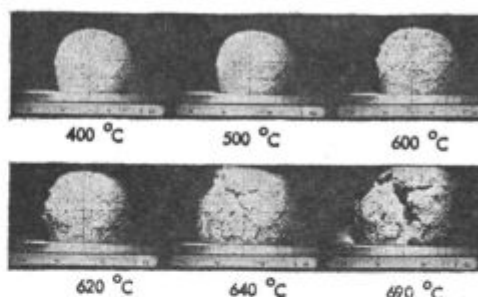


Slika 5

Ponašanje piritnih peletov ob naraščajoči temperaturi (10° C/min) v pretoku zraka (60 l/h)

Fig. 5

Behaviour of pyrite pellets during heating (10° C/min) in air flow (60 l/h)



Slika 6

Ponašanje piritnih peletov ob naraščajoči temperaturi (10° C/min) v pretoku argona (100 l/h)

Fig. 6

Behaviour of pyrite pellets during heating (10° C/min) in argon flow (100 l/h)

#### Preiskave sprememb vsebnosti Fe in S v odvisnosti od temperature

Preiskave smo delali v pretoku zraka in argona (200 l/h, ali z ozirom na premer reakcijske cevi 2,6 cm hitrost pretoka 10,42 cms<sup>-1</sup>) v cevni laboratorijski pečici, opremljeni s termoregulatorjem za zagotovitev izotemnih pogojev pri temperaturah 200° C, 300° C, 400° C, 500° C, 600° C, 650° C, 700° C 750° C in 800° C. Po posameznih poskusih (60 minut) smo izpražene piritne pelete v pretoku zraka ohlajevali na zraku, medtem ko smo izpražene pelete v pretoku argona ohlajevali na izhodu reakcijske cevi pečice v povečanem pretoku argona.

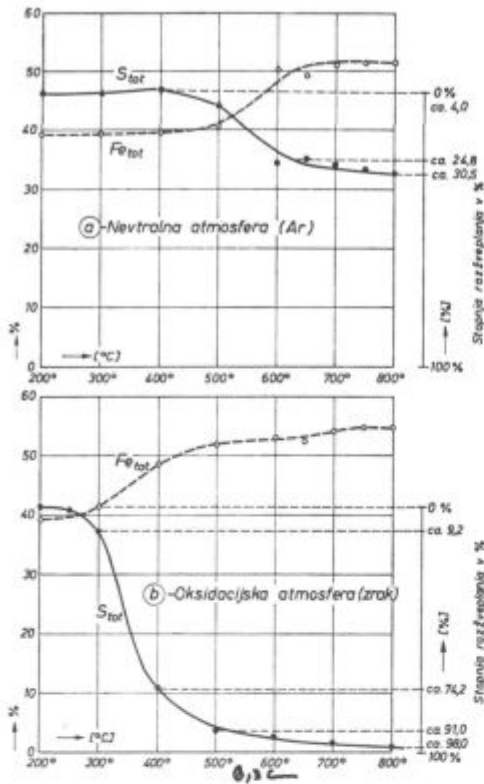
Vizuelne spremembe kompaktnosti tako dobljenih poskusnih peletov (površinsko razpokani in hematitno rdeče obravani) se začenjajo v zračni atmosferi pojavljati v temperaturnem območju okoli 400° C, v nevtralni atmosferi argona (samo razpoke) pa med 500° C in 600° C. Spreminjanje vsebnosti Fe in S v posameznih vzorcih ponazarjajo krivulje na slikah 7 a in b, kjer je posebej označena tudi stopnja razžveplanja.

V pretoku argona so začetki razkroja pirita opazi tik pred 500° C; v območju med 500° C in 600° C reakcija že precej hitro poteka. V pretoku zraka pripisujemo razžveplanje med 250° C in 300° C izključno površinskim reakcijam oksidacije. V območju okoli 400° C domnevamo (kar potrjujejo ustrezne mineraloško mikroskopske raziskave), da poteka razžveplanje tudi že po reakcijah razkroja pirita v pirotin, oziroma po reakcijah, ki razkroju sledijo.

#### Povzetek preiskav lastnosti piritnih peletov

Rezultati raziskav fizikalnih lastnosti jasno dokazujejo, da zelenim piritnim peletom termično ni možno poboljšati fizikalnih lastnosti. Nasprotno, že pri relativno nizkih temperaturah popolno-





Slika 7

Odvisnost vsebnosti Fe in S od temperature (čas trajanja 60 min) v obravnavanih piritnih peletih

Fig. 7

Relationship between the iron and sulphur content and the temperature (duration 60 min) in the investigated pyrite pellets

ma izgubijo trdnostne lastnosti in takšni nimajo za nadaljnjo metalurško obdelavo nobene vrednosti.

Naraščanje volumna in razpadanje piritnih peletov že pri temperaturah, ki so dosti nižje od običajnih pražilnih temperatur, lahko precej istovetimo s problematiko nabrekanja pri procesih redukcije železovih oksidov. Ta pojav je v strokovni literaturi precej obdelan, čeprav obstaja še vedno več hipotez o pravih vzrokih. Nič ali izredno skromno je obdelan ta pojav za obravnavano problematiko (W. Wenzel<sup>3</sup>, Waeser<sup>19</sup>).

Vse preiskave, tako diferenčno-termična analiza kot preiskave vpliva temperature na trdnosti, na dilatacijo, na stopnje razžveplanja in raziskave na talilnem mikroskopu, potrjujejo domnevo, da je glavni vzrok porušitve zgradbe piritnega peleta pojav premene pirita v pirotin. Osnova tej domnevi je dejstvo, da razpade pelet tudi v nevtralni atmosferi, kjer je ta premena edina, ki se pojavlja v procesu ogrevanja. Kot bomo pojasnili v naslednjem poglavju, poteka tudi oksidacija pirita preko primarne premene v pirotin, kar pomeni, da je ta reakcija razkroja tudi v oksidacijskih pogojih prazženja ključnega pomena za ugotovljeno razvrednotenje fizikalnih lastnosti piritnih peletov.

## POJASNITEV VZROKOV RAZPADA PIRITNIH PELETOV

Iz dvofaznega diagrama Fe-S<sup>1</sup> je razvidno, da čista trdna piritna faza sestave FeS<sub>2</sub> peritektsko razpade pri 689°C v trdno fazo pirotina in plinsko fazo žvepla, katere tlak z nadaljnjo naraščajočo temperaturo hitro raste. To dejstvo lahko v kratkem času močno povečuje možnost porušitve zgradbe piritnih peletov.

Za oksidacijske pogoje so iz študije ravnotežnega diagrama stanja Fe-O-S<sup>11,12</sup> dokazane sukcesivne faze premene pirita: pri temperaturah pod 689°C poteka prehod FeS<sub>2</sub> preko Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pri temperaturah nad 689°C pa poteka prehod FeS<sub>2</sub> preko FeS in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; torej je primarnost reakcije razkroja pri ustreznih temperaturah tudi teoretsko ugotovljena. Izračuni prostih reakcijskih entalpij tudi potrjujejo pri navedenih temperaturnih pogojih primarnost razkroja FeS<sub>2</sub>.

Vse opisane raziskave, predvsem pa mineraloško mikroskopske raziskave faznih premen v odvisnosti od temperature, pa potrjujejo prisotnost faze pirotina pri nižjih temperaturah od navedenih teoretskih: v nevtralnih pogojih pri nižjih temperaturah za ca. 150°C, to je v območju 550°C, do 600°C, v oksidacijskih pogojih pa za ca. 280°C, torej v območju nad 400°C.

Mineraloško mikroskopske raziskave so dalje dokazale izredno voluminozno in gobasto porozno obliko pirotinske faze. V oksidacijskih pogojih se pojavljajo pri ca. 400°C le v obrobni predelih peleta skorjasto porozne lupine železovih oksidov okoli piritnih zrn, medtem ko se v notranjosti istočasno pojavljajo gobasto porozne pirotinske faze. To dejstvo potrjujejo teoretske študije kinetike reakcij oksidacije in razkroja pirita<sup>9,15</sup>. Reakcija oksidacije je izrazito difuzijsko kontrolirana (aktivacijska energija Q<sub>a</sub> = 2–5 kcal/mol, reakcijska entalpija ΔH<sub>298</sub> = -198 kcal/mol). Ta reakcija je zato na površini peleta možna, v notranjosti pa je tok zunanje toplote in dodatne toplote eksotermne oksidacijske reakcije domnevno hitrejši od difuzijske hitrosti reaktantov. Tako dovedena toplota v notranjost pa je, kot dokazujejo mikroskopski izvidi, verjetno zadostna za razkroj pirita, ki ni difuzijsko kontroliran (aktivacijska energija Q<sub>a</sub> = 30–40 kcal/mol, reakcijska entalpija ΔH = 35,1 kcal/mol) in je odvisen od ustreznega toka toplote. Poleg že omenjenega znatnega tlaka nastale plinske faze žvepla se v notranjosti peleta po teh dokazih in teoretskih domnevah pojavlja še izrazito porozna mineralna faza pirotina, ki tudi vpliva na porušitev peleta.

Obširna strokovna literatura, ki obravnava in analizira vzroke pojavov nabrekanja in s tem v zvezi poslabšanja fizikalnih lastnosti hematitnih peletov pri redukcijskih procesih<sup>2–7</sup>, med drugimi vzroki tudi omenja, da ima porušitev prvotne kristalne mreže in ponovna orientacija nove za posledico tvorbe risov, razpok in naraščanja volumnov. Takšne »namestitvene anomalije« nastopajo

tudi v obravnavanem primeru. Pri premeni pirita v pirotin moramo računati s pregrupacijami prostorskih kristalnih mrež, oziroma njenih atomov iz ploskovno centrirane kubične strukture pirita v gosto zloženo heksagonalno strukturo pirotina. Vendar tega nismo teoretsko toliko obdelali, da bi lahko naredili kakršnekoli pomembnejše zaključke.

### ZAKLJUČKI

Izdelava zelenih peletov iz piritnih koncentratov je možna. Tudi trdnostne in sušilne lastnosti zelenih peletov ne odstopajo od normalno pričakovanih.

Pri temperaturah nad 400°C pa piritni peleti povsem izgubijo trdnostne lastnosti in so takšni za vsako nadaljnjo metalurško predelavo brez vrednosti.

Vzrok porušitve trdnostnih lastnosti je pripisati primarni premeni pirita v pirotin, to je reakciji razkroja pirita v ciklusu vseh nastopajočih prazilnih reakcij.

Osnovni namen raziskav, to je uvedba predhodnega peletiziranja piritnih koncentratov pred procesom praženja, nima praktične aplikativne vrednosti.

### Literatura:

1. G. Kullerud, H. Yoder, Pyrite Stability Relations in the Fe-S System, *Economic Geology*, Vol. 54, No 4, 1959, 533—572
2. N. Burghardt, H. Kortmann, B. Grover, Einfluss der mineralischen Zusammensetzung auf die Güte von Eisenerzpellets, *Stahl u. Eisen*, 90, H. 13, 1970, 661—666
3. W. Wenzel, H. W. Gudenau, Massnahmen zur Verhinderung des Schwellens von Eisenerzpellets, *Stahl u. Eisen*, 90, H. 13, 1970, 689—694; *Erörterungsbeiträge*, 694—697

4. H. Ende, K. Grebe, S. Thomalla, Aussergewöhnliches Schwellen bei der Reduktion von Eisenerzpellets mit Kalkzusätzen, *Stahl u. Eisen*, 91, H. 14, 1971, 815—824
5. K. Grebe, Gefügeveränderungen während der Reduktion von Hämatit-Sinterkörpern, *Stahl u. Eisen*, 90, H. 13, 1970, 704—705
6. H. Kortman, O. Burghardt, Qualitätsmerkmale von Eisenerzpellets, *Aufbereitungstechnik*, 12, 1973, 803—810
7. Š. Statnikov, G. Bratčikov, M. Maizel, Issledovanie upročnenia železozorudnih granul v processe termičeskoj obrabotki, *Metally*, 4, 1973, 3—9
8. J. Heizman, P. Becker, R. Baro, Kinetik und Strukturumwandlung bei der Reduktion von Hämatit in Magnetit, *Arch. Eisenhüttenwesen*, 45, Nr. 11, 1974, 765—770
9. G. M. Schwab, J. Philinis, Reactions of Iron Pyrite: Its Thermal Decomposition, Reduction by Hydrogen and Air Oxidation, *J. Am. Chem. Soc.*, V. 69, Nov. 1947, 2588—2596
10. W. Morawietz, Die thermische Oxydation von Eisensulfid mit Schwefeldioxyd zu Elementarschwefel, *Z. Electrochemie*, 57, No. 7, 1953, 539—548
11. N. G. Schmahl, Das System Fe-S-O und seine Bedeutung als Grundlage der Umsetzungen von Fe-Sulfiden mit SO<sub>2</sub> zu Fe-Oxyden und S-Dampf, *Arch. Eisenhüttenwesen*, 15, H. 7/8, 1954, 315—319
12. J. Gaube, O. Knacke, H. Pohl, Metallurgische Zustandbilder von Eisenverbindungen, *Arch. Eisenhüttenwesen*, 34, H. 9, 1963, 653—658
13. H. Winterhager, R. Kammel, K. Pretzch, Über die Thermodynamik und Kinetik der Röstung von Cu- und Co-haltigem Pyrrhotin, *Erzmetall*, 26, H. 3, 1973, 125—132, *Erzmetall*, 27, H. 5, 1974
14. N. D. Ganguly, A. C. Banerjee, Recovery of Sulfur from Iron Pyrite, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, 12, No. 1, 1973, 56—61
15. P. B. Linkson, Experimental Sintering of Iron Pyrites, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, 9, No. 3, 1970, 379—385
16. L. A. Taylor, Phase-Equilibrium of Natural and Synthetic Sulfide Systems, *Ann. Rep. of the Director Geophysical Lab., Carnegie Institutions*, 1970-71, 287—292
17. S. Yamazaki, Z. Asaki, Y. Kondo, Thermal Decomposition of Pyrite in a Fluidized Bed, *Trans. Metall. Soc. AIME*, 242, May 1968, 896—902
18. B. Waeser, *Die Schwefelsäurefabrikation*, (knjiga), Braunschweig 1961

### ZUSAMMENFASSUNG

Die Untersuchungen über die Möglichkeit der Verfestigung der grünen Pellets aus Pyrit sind durch die Forderung nach einer komplexen Untersuchung über die Ausbeutung der Eisensubstanz aus den Pyritkonzentraten und das Verlangen der möglichen Anwendung solcher Technologie in die bestehenden Industrieanlagen bedingt.

Die Festigkeit der grünen Pellets unterscheidet sich nicht von den üblichen normalen Werten. Das Trocknen bis zu der Temperatur von 350°C vergrössert die Festigkeit bis etwa 4 kp/Pellet.

Bei den Temperaturen zwischen 400° und 600° C fangen die Pellets anzuschwellen und beträchtliche Risse treten auf.

Mit der ansteigenden Temperatur vergrössert sich das Volumen beim gleichzeitigen Zerfall der Pellets, bei vollkommenem Verlust der Festigkeit. Auf den Prozess des Zerfalles bei höheren Temperaturen hat die Auswahl des Bindemittels bei der Erzeugung der grünen Pellets aus Pyrit, so wie die Grösse der Pellets keinen Einfluss.

Von allen chemischen Reaktionen der Entschwefelung von Pyrit und der Entschwefelungsprodukte beim Ver-

festigungsprozess bzw. beim Rosten ist von wesentlicher Bedeutung für Anschwellen und für den Zerfall der Pellets der Zerfall des Pyrites in Pyrotin.

Mit den beschriebenen mineralogisch mikroskopischen Untersuchungen ist die primäre Anwesenheit von Pyrotin im inneren der Pellets auch bei den oxydierenden Bedingungen beim Rosten bewiesen. Die Folge davon ist eine ungebundene Gasphase des Pyritzerfalles, welche bei den Rösttemperaturen hohe Spannungen p<sub>g</sub>, sehr voluminöse und grobkörnige Formen der entstehenden Pyrotinphase, und nicht zuletzt auch die Umstellung der Raumkristallgitter bei der Umwandlung verursacht.

Eine Zusammenfassung aller dieser Ereignisse im inneren der Pellets ist genügend für dessen Zusammenbruch.

Der Grundzweck dieser Untersuchungen, die Einführung der vorgehenden Pelletisierung der Pyritkonzentrate vor dem Röstprozess hat praktisch keine aplikative Bedeutung.

## SUMMARY

Investigations on possibility of hardening green pyrite pellets were made because of complex research on applicability of iron substance in pyrite concentrates, and by a possible application of such technology in existent industrial plants.

Strength of green pellets does not differ from the values expected. Drying up to 350°C increases strength to about 4 kp/pellet. In the temperature interval between 400 and 600°C pellets start to swell, and perceptible cracks appear. Volume of pellets further increases with the increasing temperature at simultaneous disintegration of pellets and complete loss of their strength. Neither the binding agent in green pellets nor pellet size influence the disintegration process at high temperatures.

The most important chemical reaction for swelling

and disintegration of pellets in the process of desulphurisation of pyrite and oxydation of these products is the transformation of pyrite into pyrrhotite.

The described tests and mineralogical microscope investigations confirm primary presence of pyrrhotite inside the pellet also in oxidative conditions of roasting. Transformation reaction causes evolution of gas, thus high pressure  $P_{S_2}$  appears at the roasting temperatures influencing formation of voluminous and coarse-grained pyrrhotite phases and finally also rearrangement of space lattices. The sum of these phenomena inside the pellet is sufficient to disintegrate it.

Basic intention of investigations to apply pelletizing of pyrite concentrates before roasting has no practical industrial value.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования о возможности упрочнения сырых пиритных окатышей представляет собой отдал требования совокупного исследования использования Fe-материи из концентратов пиритных огарок при возможности применения такой технологии, которая даст возможность пользования имеющихся соответственных промышленных установок.

Прочность сырых окатышей не отличается от обыкновенных нормальных величин. Осущение окатышей до темп-ры 350° повышает их прочность до прибл. 4 кг/окатыш. При темп-ах между 400—600° начинается набухание окатышей с образованием заметных трещин. С повышением темп-ры увеличение объема окатышей продолжается, их распадение при полной потери сопротивления на разрушение ускоряется. На процесс распадаения при высоких темп-ах выбор вязущего вещества при изготовлении сырых окатышей не имеет влияние, также и величина окатышей.

Сравнивая влияние химических реакций т. е. десульфурацию ширита и оксидирование продуктов десульфурации при процессе

упрочнения, относ. отжига с процессом разложения ширита в пирротин, именно последний имеет существенное значение на набухание окатышей.

С описанными и, при помощи минералогическо-микроскопическими исследованиями доказано наличие пирротена в внутренней окатышей также при условиях окислительного отжига. Набухание представляет собой результат освобождения газовой фазы при разложении ширита в связи с появлением значительных напряжений  $P_{S_2}$ , объемистой и крупнозернистой формы образовавшейся фазы пирротена и, между остальным, также перегруширование пространственных кристаллических решеток при преобразовании сети. Сочетание всех этих явлений во внутренней окатышей достаточно для их разложения.

Выполненными исследованиями доказано, что введение пеллетизирования как процесс предшествующий отжигу концентратов ширита не имеет значение для применения и промышленности.