

## Vpliv alkalnih karbonatov na redukcijo železovih oksidov

G. Todorovič\*, B. Dobovišek\*, J. Lamut\*, L. Šketa\*\*, M. Tolar\*\*

UDK: 669.162.263.232:669.88

ASM/SLA: D1, D11n, EGe

*Termodinamične osnove redukcije železovih oksidov so že znane v strokovni literaturi. Vendar vpliva na poteko redukcije vrsta dejavnikov, ki se od procesa do procesa spreminjajo, kar posebno velja za procese v plavžu. Da bi redukcija potekala čim hitreje, se mora pospešiti izmenjava kisika med reducentom in železovimi oksidi. Te procese lahko pospešujejo katalizatorji, kot so alkalni karbonati. Zmanjšujejo temperaturo začetne redukcije in povečujejo hitrost redukcije železovih oksidov.*

*V tem članku bomo obdelali vpliv alkalijskih karbonatov na redukcijo železovih oksidov in njihovo porazdelitev v plavžu.*

### 1.0. UVOD

Alkalije prihajajo v plavž z vložkom, to je s koksom, sintrom in rudo v približno enakih količinah. Obnašajo se v plavžu približno enako, čeprav so natrijeve spojine nekoliko bolj stabilne kot kalijeve. Zapuščajo plavž v glavnem z žilindro, toda manjši del izpareva in odhaja v obliki prahu s plavžnimi plini. Drugi del ostaja v plavžu, kjer kroži in dela nasedline z drobnimi komponentami vsipa v sedlu in spodnjem delu jaška plavža. Občasno se dogaja, da tečejo alkalije skozi prebodno odprtino.

Pri procesih proizvodnje grodlja poteka cela vrsta kemičnih reakcij v trdnem, tekočem in plinskem stanju z različno hitrostjo. Poleg kemičnih sprememb se vršijo tudi fizikalne, in sicer med reaktanti in produkti v posameznih fazah procesa. Redukcija železovih oksidov z dodatkom alkalnih karbonatov se kaže v tem, da se aktivira površina železovih oksidov ali kristalna mreža grafitu in se s tem povečuje njegova redukcijska posobnost.

Spojine, ki nastajajo z alkalijami v plavžu, so v glavnem silikati, cianidi, karbonati, oksidi in sulfidi.

### 2.0. REDUKCIJA ŽELEZOVIH OKSIDOV

Termodinamične osnove redukcije železovih oksidov s plinskimi reducenti so že znane, vendar na kinetiko redukcije železovih oksidov vpliva vrsta dejavnikov, kot so:

temperatura, pritisk, hitrost strujanja plina, sestava redukcijskega plina, kemična in mineraloška sestava rude, velikost zrna, poroznost rudnih delcev itd. V glavnem vsi ti dejavniki vplivajo hkrati in je potrebno pri zasledovanju kinetike redukcije nekatere od njih postaviti tako, da imajo minimalen vpliv, in enega ali dva, da izrazito prevladujeta. Vpliv posameznih dejavnikov se pogosto med seboj tako prepleta, da jih je težko ločiti. To posebej velja za plavžno atmosfero, ki predstavlja heterogen sistem.

Mehanizem redukcije s plinskimi reducenti, ki prihajajo iz tališnika plavža in na poti do žrela prehajajo skozi vsip in reagirajo z njim, predstavlja proces, ki poteka preko adsorpcije plinskih reducentov na površini rudnih delcev. Na površinskem adsorbiranem sloju se molekule reducenta deformirajo, čeprav je kontakt med staro in novo nastalo fazo tako tesen, da plinski reducent nima direktnega dostopa do reakcijskega prostora. Nekateri avtorji so že dokazali, da se železni oksidi reducirajo s prenosom ionov železa in elektronov nad temperaturo 575° C ter, da je hitrost tega prenosa tako velika, da ni najbolj vplivni dejavnik na hitrost redukcije. Na hitrost redukcije vpliva najpočasnejša reakcija, to je redukcija wüstita. Redukcija pod temperaturo 575° C poteka tudi z difuzijo ionov železa in elektronov, brez prisotnosti wüstita kot ločene faze.

Pri redukciji hematita nastaja magnetit kot vmesna faza med hematitom in wüstitom. Pri tem se reducirajo kisikovi ioni in nastajajo Fe<sup>2+</sup> ioni, ki delno difundirajo do kovinskega železa, kjer se nevtralizirajo in vgrajujejo v njegovo rešetko. Del Fe<sup>2+</sup> ionov difundira do fazne meje Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in tvori molekule FeO. Preostali del Fe<sup>2+</sup> ionov nadaljuje z difuzijo do fazne meje Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pri čemer se iz hematita tvori magnetit. Na wüstitno fazo prihaja plin in odstranjuje kisik iz oksida. Zaradi te reakcije se rešetke wüstita v lokalnem mikropodročju prenasiti s Fe<sup>2+</sup> ioni, ki zaradi nastalega koncentracijskega gradienta difundirajo v področje, v katerih je koncentracija Fe<sup>2+</sup> ionov manjša.

V času redukcije je stalno prisoten sloj magnetita in wüstita. Oksidne plasti se tvorijo v odvisnosti od hitrosti redukcije v trdni in plinski fazi na osnovi stehiometričnih odnosov.

Te procese lahko pospešimo z ustreznimi katalizatorji, s katerimi se pospeši izmenjava kisika med reducentom in železovimi oksidi. Tako pospeševanje redukcije se doseže z alkalnimi karbonati, ki se verjetno pri določenih temperaturah vgradijo v kristalno mrežo oksidov ali pa trdega reducenta in s tem pospešujejo redukcijo.

\* Gojko Todorovič, dipl. inž. met., Metalurški inštitut Ljubljana

\* B. Dobovišek, J. Lamut, Univerza E. Kardelja, VTOZD Montanistika, Ljubljana

\*\* L. Šketa, M. Tolar, Železarna Jesenice

\*\*\* Originalno objavljeno: ŽZ 22 (1988) 3

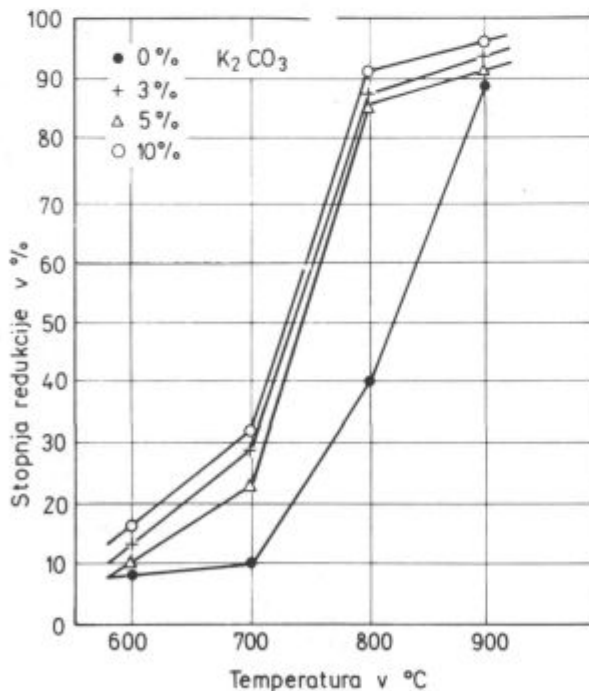
\*\*\*\* Rokopis prejeto: 1988-04-06

### 2.1. REDUKCIJA HEMATITNE ŽELEZOVE RUDE Z DODATKI $K_2CO_3$ IN $Na_2CO_3$

V tem članku bomo prikazali, kako vplivata  $K_2CO_3$  in  $Na_2CO_3$  na redukcijo hematitne rude z relativno slabo reaktivnim petrokoksom. Poskusi so izvršeni tako, da je mešanica rude, petrokoksa in karbonatov ogrevana v atmosferi čistega dušika. Na ta način raziskujemo vpliv različnih dodatkov alkalnih karbonatov na stopnjo redukcije hematitne rude. Petrokoks je imel naslednjo kemično sestavo: vlaga — 1,71 %, hlapno — 3,36 %, pepel — 0,81 %,  $C_{\text{fix}}$  — 94,12 % in  $S_{\text{cel}}$  — 1,35 %. Bogata hematitna ruda pa je imela naslednjo sestavo:  $Fe_2O_3$  — 95,55 %,  $FeO$  — 1,41 %,  $SiO_2$  — 1,96 %,  $Al_2O_3$  — 0,26 %,  $CaO$  — 0,14 %,  $MgO$  — 0,05 %,  $MnO$  — 0,01 %,  $P_2O_5$  — 0,045 %,  $S$  — 0,05 % in izgube pri žarjenju 0,18 %.

Laboratorijski poskusi<sup>1</sup> so izvršeni v elektrotoporovni peči. Železova ruda in petrokoks sta mešana v razmerju 2:1. Da bi med redukcijo ne prišlo do oksidacije reaktivnih produktov, so poskusi opravljeni v zaščitni atmosferi čistega dušika. Poskusi so izvršeni pri temperaturah 600, 700, 800 in 900 °C. Vzorci so najprej reducirani brez dodatkov, nato pa z dodatki 3,5 in 10 %  $K_2CO_3$  in  $Na_2CO_3$ . Proces ogrevanja pri določeni temperaturi je trajal 1 uro. Vzorci so bili nato analizirani na  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  in  $Fe_{\text{kov}}$  in iz teh podatkov je izračunana stopnja redukcije. Odpravljene in celotni kisik se nanašata na kisik, vezan na železo. Rezultati redukcije z dodatki alkalnih karbonatov so prikazani v tabelah 1 in 2, grafično predstavljeni na slikah 1 in 2.

Na sliki 1 je prikazana odvisnost stopnje redukcije od temperature pri različnih dodatkih  $K_2CO_3$ . Pri 600 °C dodatek  $K_2CO_3$  zelo malo vpliva na stopnjo redukcije železove rude, saj je bila razlika med poskusi brez dodatkov in z dodatkom 10 %  $K_2CO_3$  samo 3,4 %. Ta razlika se



Slika 1.

Odvisnost stopnje redukcije hematitne rude od temperature pri različnih dodatkih  $K_2CO_3$

Fig. 1

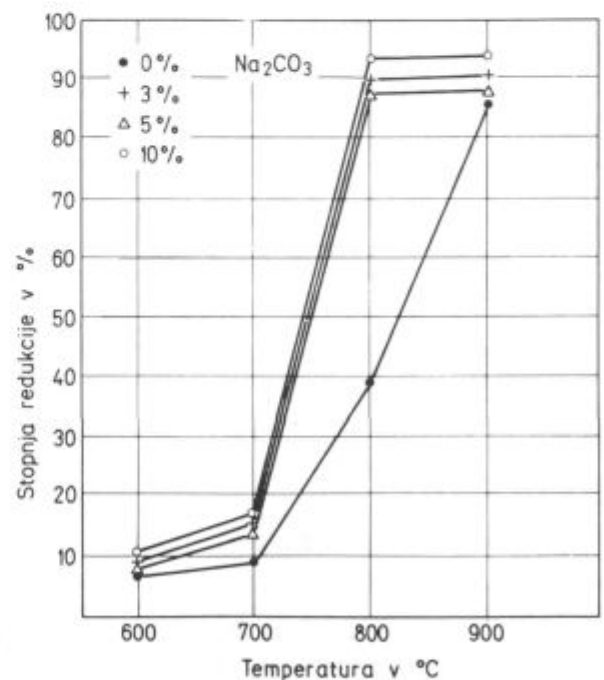
Degree of reduction of hematite ore as a function of temperature at various additions of  $K_2CO_3$

Tabela 1: Redukcija hematitne rude z dodatkom  $K_2CO_3$ 

Temperatura v °C	Dodatek karbonata v ut. %	Vsebnost železa po redukciji v ut. %			Stopnja redukcije v %
		$Fe_{\text{kov}}$	$Fe^{2+}$	$Fe^{3+}$	
600	0	0	26,6	73,4	8,1
	3	0,17	29,8	70,0	10,9
	5	0,29	31,6	68,0	13,5
	10	0,39	36,2	63,4	16,0
700	0	0	30,9	69,1	10,0
	3	0,36	49,5	50,1	23,1
	5	0,54	69,1	30,7	29,0
	10	0,93	71,2	27,8	32,8
800	0	28,1	38,1	33,0	40,1
	3	82,0	9,0	9,0	86,0
	5	85,0	7,5	6,5	87,5
	10	87,2	12,8	0	91,0
900	0	86,2	9,5	4,3	88,8
	3	88,3	6,8	4,9	91,0
	5	91,6	6,8	1,7	93,0
	10	95,1	2,1	0	96,3

je nekoliko povečala pri 700 °C in znaša 7,5 %. Največja razlika se je pokazala pri 800 °C, saj je znašala približno 50 %. Pri 900 °C je ta razlika spet minimalna, saj je odstotek redukcije brez dodatka  $K_2CO_3$  znašal 88,8 %.

Podobna odvisnost se dobi pri dodatku  $Na_2CO_3$  (slika 2). V tem primeru je pri temperaturi 600 °C vpliv dodatka  $Na_2CO_3$  minimalen, toda ta vpliv je pri 700 °C enak vplivu  $K_2CO_3$  pri 600 °C. To pomeni, da začne  $Na_2CO_3$  intenzivno pospeševati redukcijo pri približno 100 °C višjih temperaturah kot  $K_2CO_3$ . Važna ugotovitev je, da se pri različnih dodatkih alkalnih karbonatov hematitni rudi



Slika 2.

Odvisnost stopnje redukcije hematitne rude od temperature pri različnih dodatkih  $Na_2CO_3$

Fig. 2

Degree of reduction of hematite ore as a function of temperature at various additions of  $Na_2CO_3$

**Tabela 2: Redukcija hematitne rude z dodatkom Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**

Temperatura v °C	Dodatek karbonata v ut. %	Vsebnost železa po redukciji v ut. %			Stopnja redukcije v %
		Fe <sub>kov</sub>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	
600	0	0,39	20,6	79,0	7,1
	3	0,50	30,5	69,2	8,0
	5	0,63	20,9	78,5	9,0
	10	0,73	24,8	74,5	10,5
700	0	0,21	25,5	74,3	9,0
	3	0,39	41,5	58,1	14,1
	5	0,60	41,7	57,8	15,0
	10	0,89	46,8	52,3	16,5
800	0	29,4	69,9	0,1	39,0
	3	88,2	6,0	5,8	89,8
	5	88,9	9,8	1,3	90,1
	10	93,2	2,3	4,5	94,0
900	0	86,2	9,5	4,3	86,1
	3	83,8	8,5	7,7	87,0
	5	89,1	9,3	1,5	91,5
	10	90,7	9,2	0,1	94,0

stopnja redukcije minimalno povečuje, saj ta razlika znaša od 2 do 7 %. Zato lahko rečemo, da zadostuje dodatek 3 % alkalnih karbonatov, da se pospeši redukcija. Dodatek obeh alkalnih karbonatov pa vpliva tako, da začne petrolkoks reducirati železove okside že pri nižjih temperaturah, kot v primeru, če teh dodatkov ni. Brez dodatka Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dosežemo 50 % redukcijo pri 820° C, čeprav dosežemo isti odstotek redukcije pri nižji temperaturi 750° C pri dodatku 3 % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Večji vpliv na reductivnost železovih oksidov ima K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kot Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Pri dodajanju K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se zniža tudi začetna temperatura intenzivne redukcije, saj je pri 700° C stopnja redukcije namesto 8 % že med 20 in 30 %. Dodajanje alkalnih karbonatov znatno poveča hitrost redukcije železovih oksidov v temperaturnem območju med 700 in 800° C.

O. A. Esin in P. V. Geld<sup>2</sup> poročata o poskusih, pri katerih sta magnetitu dodajala kalijev in natrijev karbonat in potem opravljala direktno redukcijo z lesnim ogljem. Pri temperaturi 850° C in času trajanja poskusov 40 minut sta povečala stopnjo redukcije za 5 do 7 krat pri dodatku 1 % alkalnih karbonatov.

G. I. Čufarov in E. P. Tatjevskaja<sup>3</sup> sta reducirala manganove okside in sta ugotovila, da dodatek alkalij pospešuje kemične reakcije med železovimi oksidi in reducencijom. Mehanizem redukcije poteka tako, da železovi oksidi adsorbirajo okside alkalij. S tem se poveča gostota prostih elektronov v površinskih slojih oksidov in se na ta način poveča reakcijska sposobnost površine.

Čeprav alkalni karbonati znižujejo začetek redukcije železovih oksidov, jih ne smemo dodajati v plavžni vsip zaradi nastanka nizko taljivih silikatov in zaradi tega, ker povzročajo nastanek nasedlin. Moramo poudariti, da alkalije v plavžu vplivajo tudi na potek fizikalno-kemičnih procesov in položaj kohezivne cone.

**3.0. VPLIV ALKALNIH KARBONATOV NA REAKTIVNOST METALURŠKEGA KOKSA**

Reaktivnost je zelo pomembna lastnost koksa, ki močno vpliva na kinetiko redukcije železovih rud. Odvisna je od fizikalnih in kemičnih lastnosti reductentov, od stopnje grafitizacije, od njegove zgradbe, in po nekaterih podatkih tudi od količine in sestave pepela.

Reaktivnost koksa ne vpliva samo na potek redukcijskih procesov in položaj kohezivne cone v plavžu, tem-

več v primerjavi z manj reaktivnimi poveča odstotek v železu raztopljenega ogljika in pospeši metalizacijo rudnega vložka, ki ga reduciramo.

Metalurški koks, sestave: C<sub>fix</sub> — 76,23 %, hlapno — 5,64 %, S<sub>cel</sub> — 0,92 %, pepel — 17,21 % je bil osušen. Prepojen je z vodno raztopino karbonata 24 ur. Nato je voda izparela in vzorci posušeni na temperaturi 110° C. Tako pripravljene vzorci so imeli naslednje vsebnosti karbonatov (tabela 3):

**Tabela 3: Vsebnost karbonatov v vzorcih**

Štev. vzorca	Vsebnost karbonatov v koksu v ut. %	
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
1	7,12	7,78
2	6,16	6,41
3	3,52	4,46

Velikost zrna koksa je znašala od 0,5 do 1,0 mm. Karboksireaktivnost je določena po Kopersovi metodi tako, da je prevajana konstantna količina CO<sub>2</sub> skozi nasuto plast koksa, ki je ogrevana do temperature 1050° C. Reakcijski plini so analizirani pri temperaturah 500, 600, 700, 800, 900, 950 in 1000° C. Merjena je tudi količina izhajajoče plinske zmesi CO + CO<sub>2</sub>. Reaktivnost koksa se pa izračuna po formuli:

$$R = \frac{\% CO}{\% CO_2 + 0,5 \% CO} \cdot 100$$

Rezultate reaktivnosti koksa z dodatki alkalnih karbonatov so zbrani v tabeli 4.

**Tabela 4: Reaktivnost metalurškega koksa v odvisnosti od temperature in dodatkov karbonatov**

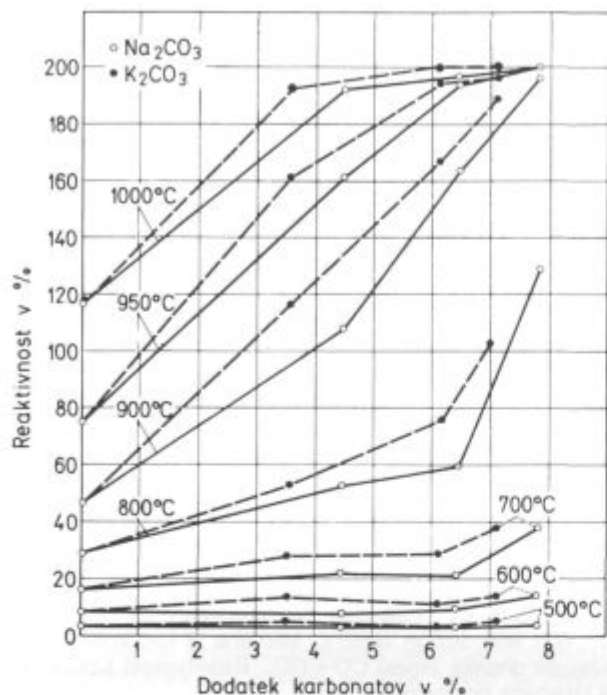
Temperatura v °C	Koks brez dodatkov	Reaktivn. koksa v %					
		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> v ut. %			K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> v ut. %		
		7,78	6,41	4,46	7,12	6,16	3,52
500	3,0	4,0	3,0	3,0	5,1	3,0	5,1
600	8,3	14,3	9,5	8,3	13,9	11,2	13,6
700	16,4	38,0	21,7	22,2	38,9	29,1	28,0
800	28,9	128,9	59,3	53,1	100,3	75,8	52,8
900	46,9	196,3	160,3	108,6	189,0	186,1	118,3
950	75,1	200,0	193,7	161,6	196,3	196,3	160,3
1000	116,4	200,0	196,3	192,1	200,0	200,0	188,2
1050	155,9	—	—	—	—	—	—

Vpliv dodatka alkalnih karbonatov na karboksireaktivnost je predstavljen na sliki 3. Največja razlika v reaktivnosti je v temperaturnem območju med 700 in 950° C, in sicer v intervalu, ko se začnejo karbonati taliti in razkrajati<sup>5</sup>. Z razkrojem in nataljevanjem karbonatov se močno poveča možnost za potek medsebojnih reakcij med grafitno mrežo trdnih reductentov in staljenimi karbonati oziroma njihovimi razkrojnimi produkti. Kalijev in natrijev karbonat povečujeta sposobnost trdnih reductentov za vplivanje, s tem da se kovinski ioni natrija in kalija vgradijo v kristalno mrežo grafita in jo deformirajo<sup>6</sup>. Tako deformirana mreža poveča svojo adsorpcijsko sposobnost za CO<sub>2</sub> in s tem pospeši potek reakcij na površini.

**4.0. PORAZDELITEV ALKALIJEV V PLAVŽU**

Alkalije pridejo v plavž z vsipom. Vezane so v rudi, sintru, peletih, koksu in talilih v obliki silikatov. V plavžu se porazdelijo na naslednji način:

a) izparevajo in v obliki prahu odhajajo s plavžnim plinom v čistilce,



Slika 3.

Vpliv dodatkov alkalnih karbonatov na karboksireaktivnost metalurškega koka

Fig. 3

Influence of addition of alkali carbonates on the carboxyreactivity of metallurgical coke

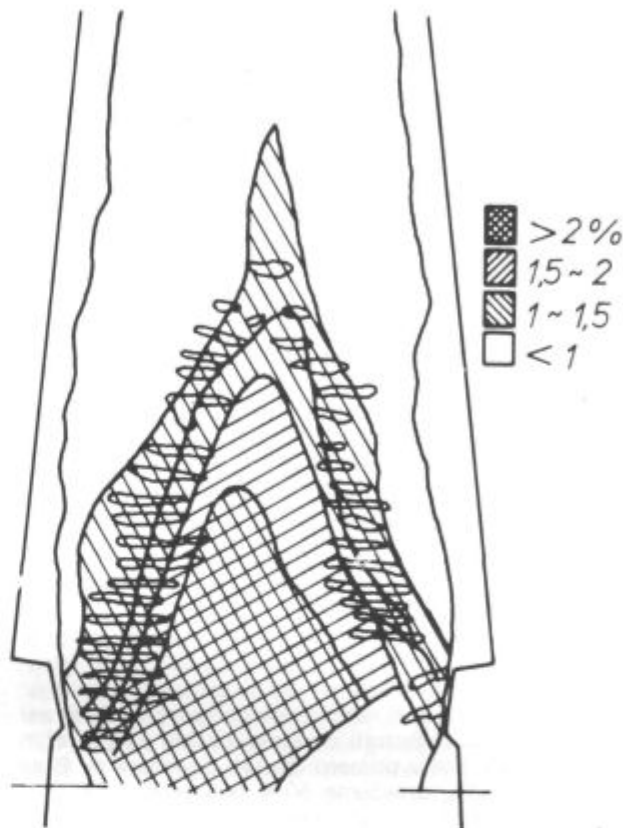
- b) s predžlindro in prebodno žlindro izhajajo iz plavža,
- c) cirkulirajo v sedlu in jašku plavža v obliki plinov,
- d) tvorijo nasedline v sedlu in srednjem delu jaška plavža.

Porazdelitev alkalij v plavžu je prikazana na **sliki 4** in **5**. Narejena je bila na Japonskem v plavžu v Hirohate<sup>7</sup>. Največja koncentracija alkalij (nad 2%) je v sedlu in spodnjem delu jaška plavža. V drugih delih plavža so tudi razmeroma visoke koncentracije alkalij in znašajo od 1 do 2%. Z rudo in koksom pride 1,78 oziroma 0,51 kg alkalij na tono grodlja. Med procesom redukcije alkalije izparevajo in krožijo v peči. Največji del pa odhaja s plavžno žlindro (2,21 kg/tono) in manjši del s plavžnim plinom (0,05 kg/tono grodlja).

Alkalije iz vsipnih komponent delajo nasedline tako, da preprečujejo pravičen razpored plinov in položaj kohezivne cone v plavžu. Literaturni podatki pa kažejo, da alkalije povečujejo specifično porabo koka<sup>8</sup>, ker povečujejo njegovo reaktivnost. Zaradi prisotnosti alkalij koks razpada, pa tudi peleti, in sicer v sedlu in jašku plavža. Tvorijo se tudi alkalni cianidi, ki krožijo v peči, čeprav jih najdemo tudi v nasedlinah.

Raziskave so pokazale, da se alkalije adsorbirajo na ognjevarnem materialu, difundirajo vanj, in se na ta način hitreje obrablja.

Na **sliki 4** in **5** je prikazana pot alkalij od vsipa do izhoda z žlindro in plavžnim prahom<sup>9</sup>. Pri tem pa so prikazane posamezne faze nastajanja trdne, tekoče in plinske faze med kroženjem. Alkalije, ki so vezane v obliki aluminosilikatnih kompleksov, so relativno stabilne spojine. Delno se reducirajo in razpadajo ter delno odhajajo s plavžno žlindro. Natrijev in kalijev oksid se začeta redu-

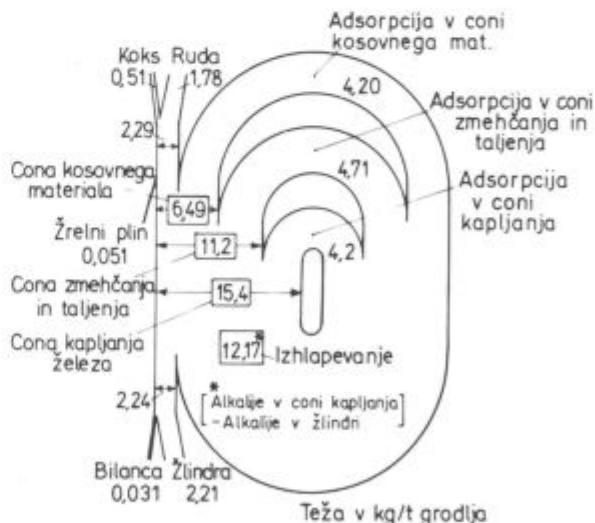


Slika 4.

Porazdelitev alkalij v plavžu

Fig. 4

Distribution of alkalis in the blast furnace



Slika 5.

Cirkulacija alkalij v plavžu

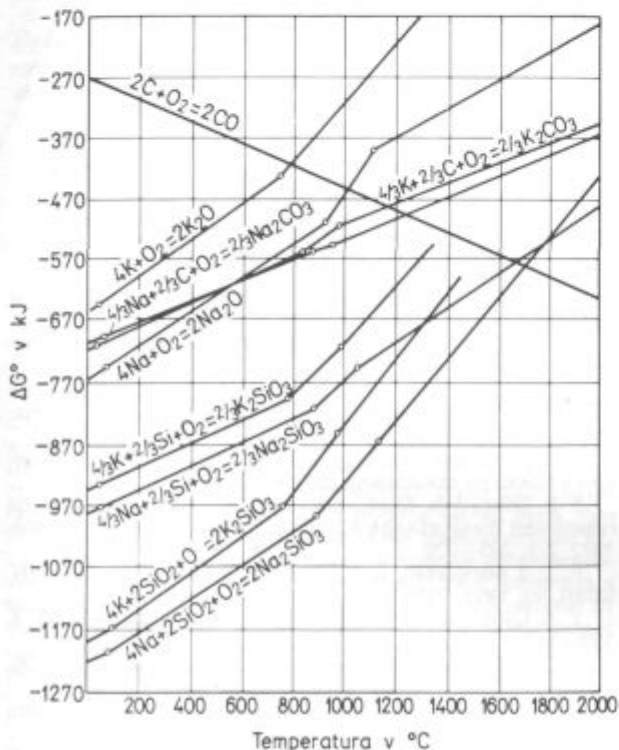
Fig. 5

Circulation of alkalis in the blast furnace

cirati pri nizkih temperaturah, toda njihovi silikati pri nekoliko višjih, in sicer okrog 1000°C (**slika 6**).

Alkalije natrija in kalija so stabilne pri nizkih temperaturah, vendar se pri višjih temperaturah direktno reduci-

rajo z ogljikom iz koksa. Presečišče premice  $2C + O_2 = 2CO$  s premicami nastanka alkalnih spojin predstavlja začetek redukcije posameznih spojin. Tistim alkalijam, ki razpadajo, se poveča parcialni tlak v plavžnem plinu. Pri visokih temperaturah v spodnjem delu plavža so ugodni pogoji za nastanek cianidov. Predvsem ti krožijo v plavžu kot pare, tekočine ali pa v trdnem stanju. Karbonati in oksidi so prav tako v tekočem ali trdnem stanju. V glavnem večina avtorjev zagovarja takšen mehanizem kroženja alkalij, da pare alkalij krožijo, potem pa tvorijo cianide, ti pa ponovno prehajajo v trdne karbonate.



Slika 6.

Ovisnost standardne proste entalpije od temperature za različne alkalne spojine

Fig. 6

Variation of standard free enthalpy with temperature at various additions of alkali compounds

Pri teh procesih kroženja sodelujeta KCN in  $K_2CO_3$  in v manjši meri alkalije natrija, ki se kondenzirajo na hladilnikih, kjer je povečano hlajenje ognjevarne opeke. Del alkalij ponovno prihaja v cono višjih temperatur, kjer izparevajo in se tako nadaljuje ponovno kroženje v plavžu.

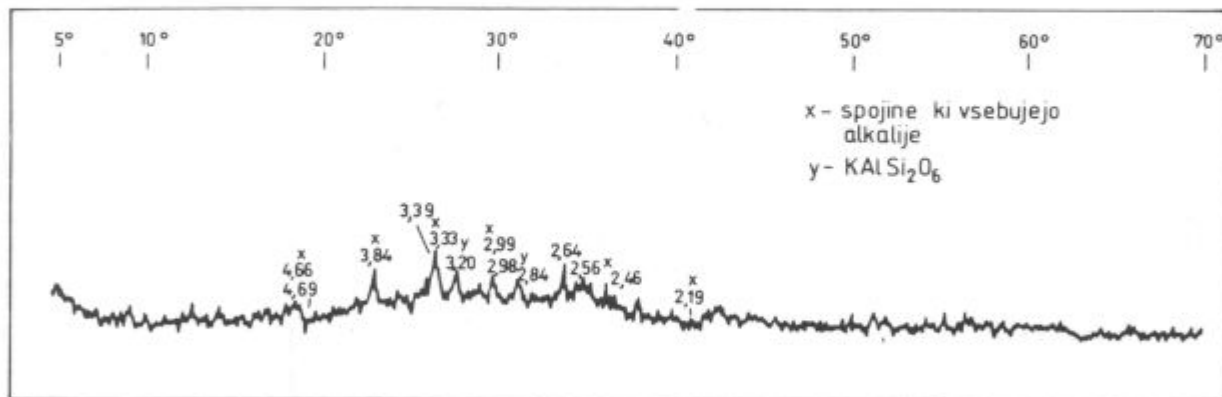
5.0. VPLIV ALKALIJ NA TVORBO NASEDLIN V PLAVŽU

Nasedline nastajajo v sedlu in spodnjem delu jaška plavža. Obstajajo različna tolmačenja o nastanku nasedlin<sup>10</sup>, čeprav je večina avtorjev mnenja, da nasedline povzročajo alkalije, in sicer cianidi. V jašku in sedlu plavža se oksidirajo cianidi, potem pa reagirajo z drobnimi komponentami rude, sintra, apnenca in koksa. Ker je ognjevarna obloga nekoliko hladnejša, prevzema nase vedno več alkalij, ki tvorijo alumosilikate in se z njo vežejo.

Nastanek nasedlin povzroča tudi redukcija wüstita z alkalnimi cianidi pri temperaturah nad 590°C. Pri tem nastajajo alkalni oksidi, ki se vežejo z drobnimi komponentami vsipa. Kovinsko železo, ki nastaja pri redukciji, pa utrjuje nasedline. Obstajajo nasedline, ki so bogate s silikati, cinkovim in svinčevim oksidom. Lažje taljivi silikati lepijo ob sebi drobne komponente vsipa in tako tvorijo nasedline, ki stalno rastejo. Take nasedline vsebujejo v glavnem alkalne alumosilikate, ki služijo kot vezivno sredstvo. Nekateri avtorji pa menijo, da nasedline povzročajo dvojni karbonati alkalij, ker tvorijo prve tekoče faze. Alkalni karbonati imajo tališča med 850 in 901°C, raztapljajo kremen in hematit ter tako tvorijo alkalne silikate in ferite, ki se tudi nahajajo v nasedlinah. Pri uporabi ljubijskih in vareških rud pri proizvodnji grodlja se tvorijo nasedline, ki vsebujejo poleg alkalnih cianidov in alumosilikatov še okside cinka in svinca.

6.0. ALKALNE SPOJINE V PLAVŽNI ŽILINDRI

Pri delu z bazično žilindro nastajajo težave med obratovanjem, ker je visoka temperatura tališča oz. širok interval taljenja. Po drugi strani pa bazične prve žindre povzročajo, da prihaja do kopičenja alkalij v področju sedla plavža. Pri kislem vsipu tvorita  $K_2O$  in  $Na_2O$  spojine z  $Al_2O_3$  in  $SiO_2$ . V žilindri, ki vsebuje 30% CaO, 36%  $SiO_2$ , 14%  $Al_2O_3$  in 10% MgO, smo našli v strjeni obliki Leuzit  $KAlSi_2O_6$ , ki je bil izločen ob kristalih monticellita  $KAlSi_2O_6$ . V področju piroksena najdemo tudi alkalije. V področju piroksena najdemo tudi alkalije. V strjenih žilindrah, ki vsebujejo od 0,9 do 1,2% žvepla, je žveplo vezavno predvsem v obliki CaS, toda v žilindrah, ki vsebujejo



Slika 7.

Difraktogram plavžne žindre obogatene z alkalijem

Fig. 7

Difractogram of the blast-furnace slag enriched with alkalis

MnO, smo našli žveplo, vezano na sulfid (Ca, Mn) S. Sulfidi so v strjenih žlindrah enakomerno porazdeljeni in pri počasnem ohlajanju tvorijo velike dendritne kristale. Plavžne žlindre imajo običajno sestavo, ki leži v področju melilita v sistemu  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ . Melilit je zmesni kristal med gehlenitom  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  in akermanitom  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ . V melilitu najdemo poleg akermanita in gehlenita še alkalije natrija in kalija. V to skupino spadajo še  $2\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$  in  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . Vse te spojine lahko tvorijo zmesne kristale. Skupna formula za melilit je potem  $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_2 (\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}) (\text{Si}, \text{Al})_2 \text{O}_7$ . To pomeni, da alkalije lahko prinesemo v plavž še z žlindrino fazo s sintrom, saj sta FeO in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sestavini sintrov ali prvih žlinder. Spojine natrija in kalija se strdijo v silikatni fazi. Od tega, v kakšni koncentraciji nastopata, je odvisno tališče posameznih spojin (slika 7). Kalijev melilit  $\text{KCaAlSi}_2\text{O}_7$  znižuje tališče gehlenitu.  $\text{K}_2\text{O}$  tvori s CaO in  $\text{SiO}_2$  spojine  $4\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 10\text{SiO}_2$  in  $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ , ki sta tekoči pri temperaturi  $950^\circ\text{C}$ .

Če znižujemo v tem sistemu  $\text{SiO}_2$  tako, da je razmerje  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1:1$ , narašča likvidus krivulja s padajočo vsebnostjo  $\text{K}_2\text{O}$ , dokler se ne doseže  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , ki ima tališče pri temperaturi  $1544^\circ\text{C}$ .

Vsebnost alkalij v plavžnih žlindrah pospešuje razžveplanje grodlja, kar so tudi pokazali laboratorijski poskusi<sup>11</sup>. Ta vpliv se pojasnjuje tako, da se alkalije vežejo s silicijem v kompleksne alumosilikate, s tem da sproščajo CaO iz silikatov, pri čemer se veže žveplo v obliki CaS. Zato na difraktogramu na sliki 7 ne najdemo alkalnih sulfidov, temveč sulfid kalcija, ki je bolj stabilen, kot sta sulfida kalija in natrija.  $\text{Na}_2\text{S}$  je dokaj stabilen sulfid, kar ne velja za  $\text{K}_2\text{S}$ , ki se tali že pri  $850^\circ\text{C}$ .

## 7.0. ZAKLJUČEK

Alkalije pridejo v plavž z rudo, sintrom in koksom. V plavžu se porazdelijo tako, da večji del odhaja s plavžno žlindro, manjši pa s plavžnim prahom. Drugi del ostaja v plavžu in kroži v sedlu in spodnjem delu jaška in tam dela nasedline. Nasedline delajo v glavnem cianidi, ki se oksidirajo in reagirajo z drobnimi delci vsipa in jih tako tvorijo. V nasedlinah se pojavljajo tudi svinec in cink, ker ljubijске in vareške rude vsebujejo ta dva elementa. S

plavžno žlindro odhaja približno 90 % alkalij, ki so vezane v obliki alumosilikatnih spojin. Silikati natrija in kalcija se lahko reducirajo z ogljikom tako, da nastajajo pare alkalij, ki krožijo v plavžu, ali pa odhajajo s plavžnim prahom ali plinom v čistilce. Alkalni karbonati povečujejo hitrost redukcije železovih oksidov v temperaturnem območju med  $700$  in  $800^\circ\text{C}$ . Čeprav se dosežejo enake stopnje redukcije že pri  $100^\circ\text{C}$  nižjih temperaturah, so alkalije nezaželjene v plavžu, ker tvorijo nasedline in nizkotaljive silikate, kar vpliva na strujanje plinov in položaj kohezivne cone. Alkalni karbonati povečujejo tudi reaktivnost trdih reducentov, ki je izrazita pri temperaturah med  $700$  in  $950^\circ\text{C}$ . Na ta način pospešujejo procese direktne redukcije železovih oksidov. Povprečna vsebnost alkalij ugodno vpliva na razžveplanje grodlja, ker se alkalije vežejo v obliki silikatnih spojin in s tem sproščajo CaO, ki veže žveplo v obliki CaS.

## 8.0. LITERATURA

1. B. Dobovišek: Vpliv  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  na potek redukcije železove rude. Rudarsko-metalurški zbornik, 1970, 4, 423—431.
2. O. A. Esin, P. V. Geld: Fizičeskaja himija pirometallurgičeskikh processov I, 1962.
3. G. I. Čufarov, E. P. Tatjevskaja: Mehanizem i kinetika vostanovljenja oksidov metallov — AN. SSSR. Uralskij Filial, Fiz. him. osnovi domenoga procesa.
4. B. Dobovišek, J. Lamut, G. Todorović, M. Šimnic: Vpliv alkalij na koks na obratovanje plavža, Poročilo MI, 1977.
5. B. Dobovišek: Študij vpliva dodatkov  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in  $\text{K}_2\text{CO}_3$  na reaktivnost metalurškega koksa. Rudarsko-metalurški zbornik 1972, 2/3, 223—233.
6. L. J. Markovskij, Z. N. Mazur, C. N. Elkins: Dokladi AN. SSSR, 90, 1953, 1076.
7. K. Lilius: Scandinavian Journal of metallurgy, 9, 1980, 3, 139—147.
8. C. Lambert: Ironmaking Conference Proc., New York, 35, 1976, 324—333.
9. J. Davies, J. T. Moon, F. B. Traice: Ironmaking and Steelmaking, 1978, 4, 151—161.
10. P. K. Abraham, L. I. Staffansson: Scandinavian Journal of Metallurgy, 1975, 4, 193—204.
11. G. Todorović, B. Dobovišek, J. Lamut, L. Šketa, M. Tolar: Vpliv alkalij na razžveplanje grodlja, Poročilo MI, 1984.

## ZUSAMMENFASSUNG

Alkalien kommen in den Hochofen mit dem Möller, mit den Flussmitteln und mit dem Koks. Im Schacht und im Sattel verläuft die Reduktion, entsteht die erste Schlacke, die alkalischen Alumosilikate und Ferite werden gebildet. Die Reduktion der Eisenoxide durch Gasreduzente verläuft über die Adsorption der Gasreduzente an der Oberfläche der Erzteilchen. Dabei kommt an der adsorbierten Oberflächenschicht zu der Deformation von Molekülen des Reduzenten. In der Reduktionszeit sind Schichten von Magnetit und Wüstit stetig anwesend. Oxydschichten werden abhängig von der Reduktionsgeschwindigkeit gebildet. Diese Prozesse können durch Alkalien beschleunigt werden, so dass der Austausch von Sauerstoff zwischen den Reduzenten und den Eisenoxiden beschleunigt wird, wobei die Alkalien wahrscheinlich in das Kristallgitter der Eisenoxide eingebaut werden. Die alkalischen Karbonate beschleunigen die Reduktionsgeschwindigkeit im Temperaturintervall zwi-

schen  $700$  und  $800^\circ\text{C}$ . Sie vergrößern auch die Reaktivität der festen Reduzenten im Temperaturbereich zwischen  $700$  und  $950^\circ\text{C}$  und zwar so, dass sich die metallischen Ionen des Natriums und Kaliums in das Kristallgitter von Graphit einbauen. Die Alkalien verteilen sich im Hochofen so, dass der grösste Teil mit der Hochofenschlacke und ein kleinerer Teil mit Hochofenstaub abgeschieden wird. Der übrige Teil kreist im Hochofen und im Sattel wodurch die richtige Verteilung der Gase und die Lage der kohesiven Zone verhindert wird. Die Verbindungen von Natrium und Kalium in der Schlacke verhärten in der silikatischen Phase. Der Schmelzpunkt der einzelnen Verbindungen ist von deren Konzentration abhängig. Die Alkalien in Hochofenschlacken beschleunigen die Entschwefelung von Roh Eisen. Diese Wirkung wird so erklärt, dass die Alkalien mit Silizium komplexe Alumosilikate bilden, wodurch CaO frei wird für die Bindung von Schwefel in Form von CaS.

## SUMMARY

Alkalis come into the blast furnace with the ore burden, with fluxes and with coke. In the shaft and in the bosh the reduction process takes place, the first slag is formed, and alkaline aluminosilicates and ferrites appear. In reduction of iron oxides with gaseous reducing agents the adsorption of gaseous reducing agents on the surface of ore particles is the first stage. In the surface adsorption layer the gaseous molecules are deformed. During the reduction process a layer of magnetite and wustite is constantly present. Oxide layers are formed in relation to the reduction rate. These processes can be accelerated by presence of alkalis which cause faster exchange of oxygen between the iron oxides and the reducing agent because the alkalis probably embed into the lattice of iron oxides. Alkali carbonates substantially increase the reduction rate in the temperature interval between 700 and 800°C. Also the reactivity of solid re-

ducting agents in the temperature interval between 700 and 950°C is increased by penetration of sodium and potassium ions into the graphite lattice.

Alkalis are distributed in the blast furnace in such a way that the majority goes into slag, and the minority with the fumes. One part remains in the blast furnace, it circulates and causes accretions in the lower part of the shaft and in the bosh which hinders regular distribution of gases and the position of cohesive zone. Sodium and potassium compounds solidify in the silicate phase. The melting points of single compounds depend on the concentration of the two elements. Presence of alkalis in the blast-furnace slags improves the desulphurisation of pig iron. This influence can be explained by the fact that alkalis are bound with silicon into complex aluminosilicates, liberating thus CaO for reaction with sulphur into CaS.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Щелочи поступают в доменную печь с рудной колошой, с флюсами и с коксом. Восстановление происходит в шахте и заплечиками. Образуются: первый шлак, щелочные алюмосиликаты и ферриты. Восстановление окисей железа с газами восстановителями происходит через адсорбцию газовых восстановителей на поверхности частиц руды. При этом же молекулы восстановителя на поверхностном адсорбираном слое деформируются. В течении восстановления в процессе постоянно присутствуют слои магнетита и вюститита. Пласты окисей образуются в зависимости от быстроты восстановления. Эти процессы можно ускорить с щелочами таким образом, что ускорим замену кислорода между восстановителем и окисями железа, причём возможно, что щелочи вступают в кристалльную сеть окисей железа. Карбонаты щелочей существенно ускоряют быстроту восстановления в температурном интервале между 700 и 800°C. Увеличивается также реактивность твёрдых восстановите-

лей в температурной области между 700 и 950°C, а именно таким образом, что металлические ионы элементов натрия и калия вступают в кристалльную сеть графита.

Распределение щелочие в доменной печи происходит так, что их большая часть удаляется с доменным шлаком, а меньшая часть с доменной пылью. Другая часть остаётся в доменной печи, циркулирует и образует в нижней части шахта и в заплечниках закозления, а это препятствует правильному распределению газов и положению когезионной зоны. Соединения натрия и калия в шлаке затвердевают в силикатной фазе. В зависимости от концентрации их образования зависит точка плавления отдельных соединений. Содержание щелочей в доменных шлаках ускоряет удаление серы из чугуна. Это явление можно объяснить таким образом, что щелочи образуют соединения с кремнием комплексные алюминиевые силикаты, что освобождают CaO, который после этого вяжет на себя серу в форме CaS.