

Študij uporabe ljubijskega siderita za izdelavo sintra

UDK: 669.046.446
ASM/SLA: B16a

G. Todorović, J. T. Lamut, B. Dobovišek, L. Šketa, M. Tolar, D. Gregorić

Raziskovali smo termični razkroj ljubijskega siderita, različnih granulacij v različnih atmosferah (v oksidacijski, redukcijski in nevtralni), in njegovo sintranje. Pri sintranju smo uporabljali surovine, ki jih uporabljajo za proizvodnjo grodlja v jeseniških plavžih. V mešanici za sintranje se je spreminjala količina siderita, in sicer od 13 do 30 %. Izdelane sintre smo potem testirali po ISO standardu.

1.0 UVOD

Z razširitvijo proizvodnih kapacitet za proizvodnjo grodlja se je povečala tudi poraba rudnih surovin. V Jugoslaviji nimamo dovolj rudnih surovin, in jih moramo uvažati. Zato se pogosto spreminjajo sestave mešanic za sintranje, pa tudi pogoji proizvodnje sintra in grodlja. V zadnjih letih uporabljajo v glavnem za proizvodnjo grodlja v jeseniških plavžih limonit in siderit iz Ljubije ter perujski magnetit. Da bi dobili optimalne fizikalno-kemične ter metalurške lastnosti sintrov, proizvedenih iz mešanic teh surovin, je treba poznati metalurške lastnosti posameznih surovin. Te lastnosti limonita in hematita so že znane. Metalurške lastnosti ljubijskega siderita, ki je deloma limonitiziran, pa smo šele določili. Za preiskavo smo uporabili diferenčno-termično analizo in termotehniko. Upoštevati je treba tudi granulometrijsko sestavo siderita, ker prihaja med procesom sintranja do razkroja in oksidacije. Laboratorijske poskuse sintranja smo opravljali s tremi različnimi mešanicami, ki vsebujejo 13 %, 22 % in 30 % siderita. Mešanice za sintranje so bile pripravljene na jeseniški aglomeraciji in smo jih vzeli iz redne proizvodnje. Sintre smo izdelali na laboratorijski poskusni napravi in jih testirali na modificirani Linderjevi napravi, da bi ugotovili reduktivno trdnost.

2.0 TERMIČNI RAZKROJ SIDERITA

Za termični razkroj karbonatov velja splošna enačba



M — kovinski ion

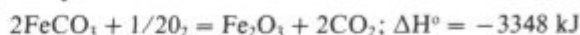
Enačba kaže, da sodelujeta v reakciji dve trdni in ena sama plinska faza. V primerih, ko ostaneta trdni fazi čisti (se ne rastaplja med seboj), lahko pišemo, da je prosta entalpija enaka

$$\Delta G^\circ = -RT \ln P_{CO_2}$$

kar pomeni, da je disociacijski pritisk p_{CO_2} odvisen od temperature.

Ta izvajanja pa veljajo le za karbonate, katerih sta razkrojna produkta plin CO_2 in najvišji možni oksid elementa, ki ga pri razkroju nastopajoči CO_2 ne more oksidirati. Tako velja izraz $\Delta G^\circ = -RT \ln P_{CO_2}$ za karbonate $CaCO_3$, $MgCO_3$ itd. Pri $FeCO_3$ in $MnCO_3$ pa spremlja razkroj karbonatov oksidacijski proces, tako v oksida-

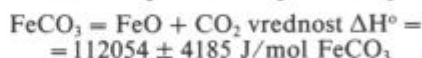
tivni kot v nevtralni atmosferi. Običajno navajamo za praženje siderita kar sumarno enačbo:



V oksidativni atmosferi poteka razkroj siderita ob istočasnem praženju do Fe_2O_3 . Proces je rahlo eksotermen in potrebuje v praksi gorivo predvsem zato, da se doseže razkrojna temperatura in segreje jalovino, ki običajno spremlja siderit.

Podatki o razkroju siderita so razmeroma stari, toda novejših nismo zasledili v strokovnih publikacijah. Ker obstajajo različni podatki okrog razkroja siderita, bomo navedli nekaj primerov.

C. Schwarz¹ navaja za razkrojno reakcijo



Po W. Rothu in W. Bertranu² je $\Delta H^\circ = 58604 \text{ J}$. Ta vrednost je verjetno prenizka zaradi delne oksidacije FeO v Fe_3O_4 .

H. Schenck³ navaja poleg fizikalnih konstant za $FeCO_3$, da se prične razkroj karbonata že pod $300^\circ C$, ko je tlak $P_{CO_2} = 1 \text{ bar}$. Pri teh temperaturah FeO ni obstojen, razpada pa v Fe_3O_4 in Fe po enačbi:

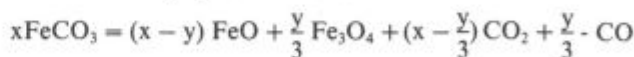


Kovinsko železo nato CO_2 , ki nastaja pri razkroju siderita, oksidira v Fe_2O_3 oziroma Fe_3O_4 .

H. Gumz⁴ navaja za enako reakcijsko enačbo, kot jo navajajo prejšnji avtorji, reakcijsko toploto $\Delta H^\circ = 506 \text{ kJ/kg } FeCO_3$. Po tem avtorju poteka razkroj karbonata med 200 in $400^\circ C$ in je pri $400^\circ C$ že zaključen. Po njegovem mnenju nastali CO_2 ne pride v reakcijsko cono redukcije s trdnim ogljikom. Ta ugotovitev velja za ravnotežne pogoje. Avtor prav gotovo ni pri tem upošteval kinetike razkroja siderita, ki je lahko vzrok, da pride nerazkrojen siderit globoko v plavžev jašek.

K. Friedrich in F. Schmith⁵ ugotavljata optimalno temperaturo za razkroj med 400 in $500^\circ C$. Pri okrog $360^\circ C$ začne razkroj po podatkih K. Gruenberga⁶.

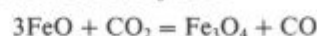
Leta 1924 je postavil Duftschnid⁷ enačbo:



Enačbo lahko pišemo bolj preprosto v dveh stopnjah takole:



Razkroju sledi oksidacija FeO



po kateri se nastali FeO oksidira s CO_2 v Fe_3O_4 .

Celotni razkroj je neobratiiv.

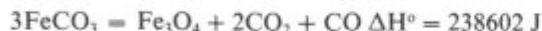
Za Duftschnidom so raziskovali razpad siderita še nekateri drugi avtorji.

H. Fleissner⁸ n. pr. navaja razkrojno enačbo:

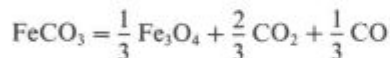


Nasprotno od H. Gumza trdi M. Pavlov, da se FeCO₃ razkroji razmeroma lahko, da pa se v plavžu izloča CO₂ relativno počasi, tako da pridejo nerazkrojeni delci karbonata v spodnji del jaška. Ta ugotovitev je pomembna za sintranje, ki je precej hitrejši proces, kot razkroj v plavžu, in lahko ostane del siderita v sintru nerazkrojen.

Po M. Pavlovu⁹ poteka razkroj siderita po enačbi:



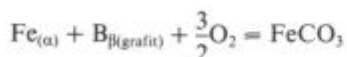
Podobno razkrojno enačbo navaja tudi F. Richardson¹⁰:



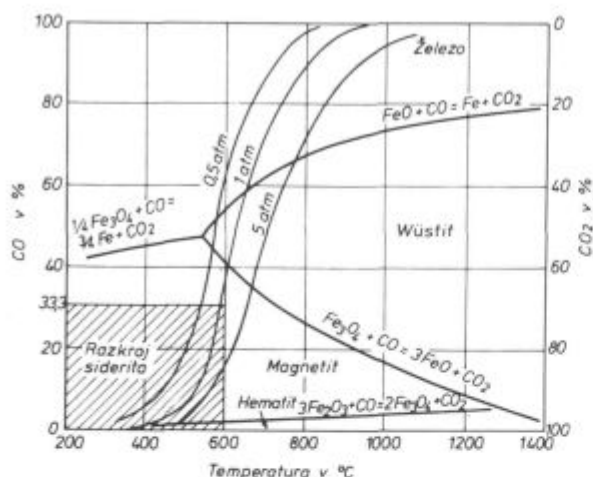
ki navaja, da razkroj siderita poteka v temperaturnem področju med 210 in 450°C in navaja takole odvisnost standardne proste entalpije od temperature:

$$\Delta G^\circ = 73673 - 56,6 \cdot T \text{ v J} \quad (25 - 427^\circ\text{C})$$

To vrednost priporoča tudi K. Kelley na osnovi reakcije



Richardsonova enačba za prosto entalpijo daje sumarni tlak $p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ bar}$ pri temperaturi 273°C. Enačbo potrjuje slika 1, ki je izdelana na osnovi Bauer-Glaessnerjevega diagrama za sistem Fe-O-C. Torej, pri razkroju siderita nastane toliko CO₂, da tvorba FeO ni mogoča tudi pri temperaturah nad 575°C. FeO bi bil obstojen nad to temperaturo, če bi imela plinska zmes, ki nastaja pri razkroju siderita, sestavo od 45 do 55 % CO.



Sl. 1
Bauer Glaessnerjev diagram
Fig. 1
Bauer-Glaessner diagram

3.0 FIZIKALNO-KEMIČNE LASTNOSTI SIDERITA

Ljubijski siderit je deloma limonitiziran in je sestavljen iz dveh železovih hidroksidov, tj. gethita in lepidochromita. Vsebuje okrog 37 % železa, ki je vezano v obliko FeO in Fe₂O₃. Ima izredno nizko poroznost, ki znaša 3 % in je 7 do 8 krat manjša od poroznosti sintrov. Poroznost siderita lahko povečamo s praženjem na račun izhajajočega CO₂. Tako je poroznost siderita,

ki je žarjen na 950°C v zračni atmosferi, kar 45 %. Specifična teža pa znaša 3,46 p/cm³. Na talilnem mikroskopu so določeni v zračni atmosferi: točka sintranja pri 1060°C in mehčanja pri 1260°C ter tališče pri 1485°C.

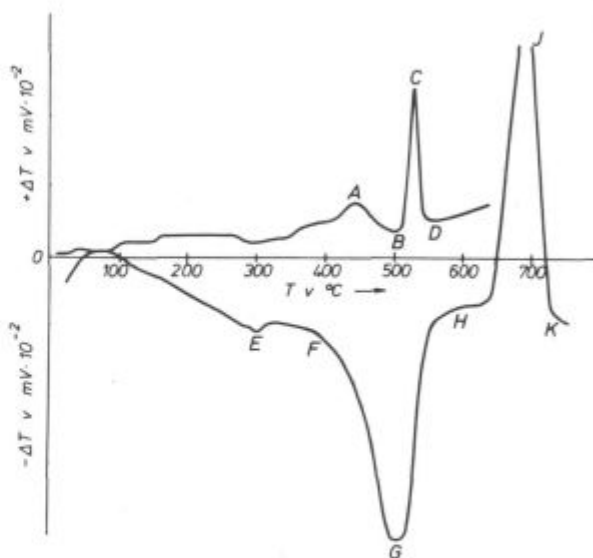
4.0 FIZIKALNO-KEMIČNE LASTNOSTI SIDERITA

Na sliki 2 sta dva termograma ljubijskega siderita, in sicer v nevtralni in zračni atmosferi. Krivuljo DTA v argonu, s katerim smo preprečili dostop kisika iz zraka in s tem oksidacijo razkrojnega produkta, kaže pri točki E (okrog 300°C), da je siderit deloma limonitiziran. Vidimo dva rahla odklona, kar je tipično za ljubijski siderit. V točki F (okrog 380°C) se začne razkrajati siderit. Razkroj doseže maksimum pri točki G. Pri točki H (približno 600°C) smo ustavili dovajanje argona in spustili v reakcijski prostor zrak. Temu je sledila močna eksotermna reakcija oksidacije FeO in (Fe₃O₄) v Fe₂O₃. V točki K je oksidacija končana, tj. siderit je popolnoma spražen in ima značilno rdečo barvo hematita.

DTA siderita v zraku daje krivuljo, ki se razlikuje od prejšnje. Pri temperaturi približno 300°C kaže krivulja dva rahla minimuma, ki sta nastala zaradi razkroja limonita. Pri okrog 380°C se začne razkrajati siderit, ki pa se istočasno oksidira v Fe₂O₃. Do točke A prevladuje oksidacija (približno 440°C). Po tej temperaturi postane razkroj karbonata zelo intenziven in prevladuje endotermen razkroj vse do točke B, ko je v glavnem ves siderit razkrojen in prevlada spet oksidacija v Fe₂O₃, ki je eksotermna (max. v točki C). V točki D je oksidacija zaključena. Točki G v nevtralni in B v zračni atmosferi se dobro ujemata. Obe pomenita največjo hitrost razkroja.

5.0 ZASLEDOVANJE PRAŽENJA LJUBIJSKEGA SIDERITA S TERMOTEHTNICO

Za proces sintranja je zelo pomembna granulacija siderita, ker se lahko zgodi, da nesintrani delci pridejo



Sl. 2
DTA Ljubijskega siderita v zračni in nevtralni atmosferi
Fig. 2
DTA of Ljubija siderite in air and neutral atmosphere

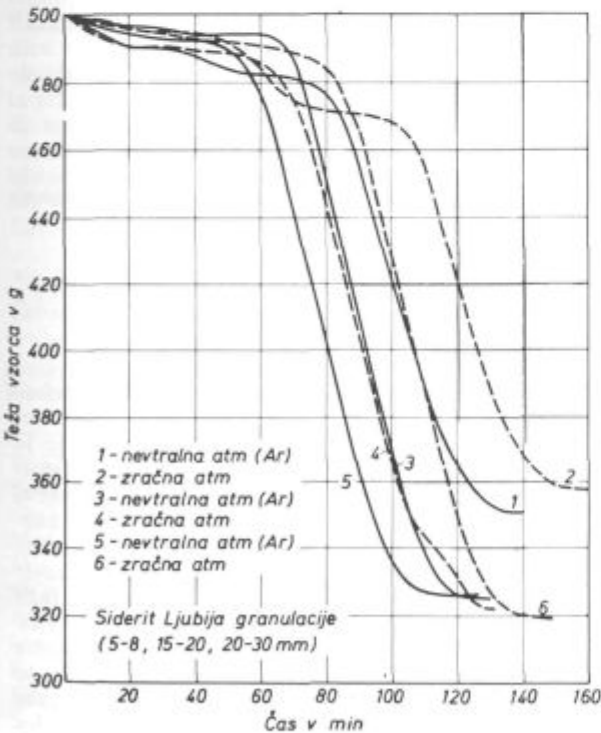
v spodnji del jaška plavža. Zato smo delali poskuse prženja siderita na termotehnični (do 950°C), ki je za to najbolj primerna. Izvršili smo jih z različnimi granulacijami siderita, in sicer 5–8 mm, 15–20 mm, 20–30 mm v zračni nevtralni in »plavžni« atmosferi. Zasedovali smo spremembo teže vzorca v odvisnosti od časa in temperature. Poskusi so trajali tako dolgo, da je teža vzorca ostala konstantna, oziroma da je siderit popolnoma razpadel. Začetna teža vzorca je bila 500 gramov.

5.1 Razkroj siderita v zračni atmosferi

Pri segrevanju siderita, granulacije 5–8 mm v zračni atmosferi, do temperature 420°C, je teža vzorca počasi padala, saj je v 105 minutah padla le za 35 gramov. Ta padec je posledica razkroja limonita in izparevanja vlage. Največji padec teže je nastopil v temperaturnem intervalu med 420°C in 450°C, tj. v intervalu maksimalne hitrosti razkroja. Pri povišanju temperature do 550°C se nadaljuje razkroj siderita, vendar počasneje. Razpad se konča pri tej temperaturi.

Pri segrevanju granulacije 15–20 mm do temperature 475°C je teža vzorca počasi padala. Toda pri nadaljnjem segrevanju se je začel siderit razkrajati hitreje. Tako beležimo maksimalni razkroj v temperaturnem območju med 495°C in 525°C. Proces razkroja siderita se je končal pri 570°C.

S povečanjem granulacije se poviša tudi temperatura začetka intenzivnega razkroja siderita. Tako beležimo maksimalni razkroj siderita granulacije 20–30 mm v temperaturnem intervalu med 560°C in 690°C. Proces razkroja pa se konča pri temperaturi 710°C.



Sl. 3

Razpad ljubijskega siderita različnih granulacij v zračni in nevtralni atmosferi

Fig. 3

Decomposition of Ljubija siderite of various grain sizes in air and neutral atmosphere

Za razkroj siderita v zračni atmosferi (sl. 3) je značilno, da se začne razkroj za različne granulacije pri različnih temperaturah. Temperatura razkroja se z večanjem granulacije dviga. Tudi območje razkroja je pri večji granulaciji širše. Pri granulaciji 5–8 mm je temperaturno območje razkroja med 420°C in 470°C, pri granulaciji 15–20 mm je temperaturni interval razkroja med 475°C in 570°C, pri granulaciji 20–30 mm je interval še večji in se giblje med 515°C in 665°C. Iz tega lahko sklepamo, da je pri večjih granulacijah potreben daljši čas, da vzorce segrejemo do temperature razkroja. Prav tako pa tudi razkroj poteka dalj časa. Pri razkroju siderita v zračni atmosferi preide ves siderit v Fe₂O₃, pri tem pa je odstotek FeO minimalen (pod 0,5 %).

5.2 Razkroj siderita v nevtralni atmosferi

V retorto, kjer se je nahajal vzorec siderita, smo vpihovali argon (100 l/h). Vpihovali smo v času segrevanja in ohlajevanja vzorca. Podobno kot pri segrevanju siderita v zračni atmosferi, tudi v nevtralni poteka izparevanje vlage in razkroj limonita pri okrog 400°C. Razkroj siderita granulacije 5–8 mm poteka v temperaturnem območju med 450°C in 510°C, toda maksimalni razkroj beležimo med 440°C in 530°C. Pri ohlajanju vzorca se oksidirajo produkti razkroja siderita, tako da naraste teža za 6 gramov.

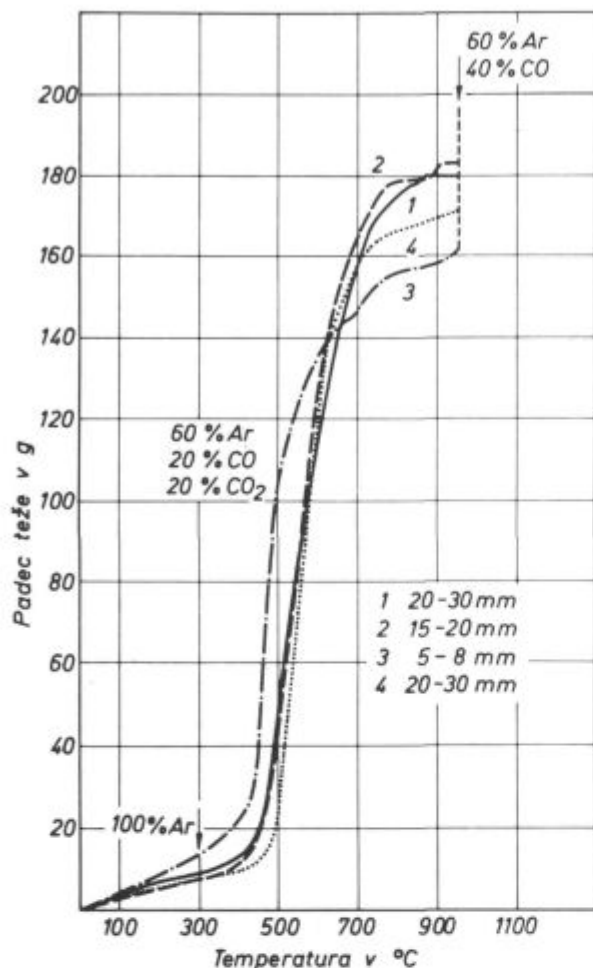
Pri segrevanju siderita, granulacije 15–20 mm, do 465°C počasi pada teža vzorca. Potem začne padati hitreje, tako da dobimo maksimalni razkroj v temperaturnem intervalu med 440°C in 525°C. Začetek in konec razkroja siderita sta v temperaturnem območju med 465°C in 550°C.

Pri segrevanju siderita, granulacije 20–30 mm do 475°C, teža vzorca le počasi pada. Toda maksimalni razkroj beležimo v temperaturnem območju med 535°C in 615°C. Začetek in konec razkroja siderita sta v temperaturnem intervalu med 475°C in 710°C.

Ugotovili smo, podobno kot pri razkroju v zračni atmosferi, da se začne razkroj ljubijskega siderita pri drobnejših granulacijah hitreje, kot pri debelejših (slika 3). Območje razkroja je prav tako pri drobnejših granulacijah ožje, kot pri debelejših. Ljubijski siderit je vseboval pred razkrojem 41,16 % FeO, 9,22 % Fe₂O₃ in 38,46 % celotnega železa. Po razkroju v toku argona je v glavnem vseboval Fe₂O₃ (40–63 %) in FeO (24–34 %), kar skoraj ustreza magnetitu.

6.0 RAZKROJ IN REDUKCIJA SIDERITA V »PLAVŽNI ATMOSFERI«

Vzorce smo ogrevali v atmosferi argona (250 l/h) do temperature 300°C. Do te temperature je padla teža vzorcev od 1,4 do 2,6 % zaradi izparevanja vlage. Segrevanje vzorcev smo nadaljevali v atmosferi 150 l/h Ar, 50 l/h CO in 50 l/h CO₂ do 950°C. Pri tem se je teža vzorcev zmanjšala za 28,4 do 35,2 %, ker je med razkrojem prišlo do razkroja in redukcije ljubijskega siderita. Ko je bila dosežena temperatura 950°C, smo spremenili atmosfero v termotehnični na 150 l/h Ar in 100 l/h CO in nadaljevali segrevanje vzorcev do konstantne teže. Taka atmosfera je v spodnjem delu jaška plavža. Teža vzorcev je padla od 3,0 do 3,8 %, kar pomeni, da se je proces indirektno redukcije še nadaljeval zaradi višjega odstotka CO v plinu. Rezultati redukcije siderita so prikazani v tabeli 1 in grafično predstavljeni na sliki 4 in 5.



Sl. 4

Razkroj in redukcija siderita v »plavžni« atmosferi v odvisnosti od temperature

Fig. 4

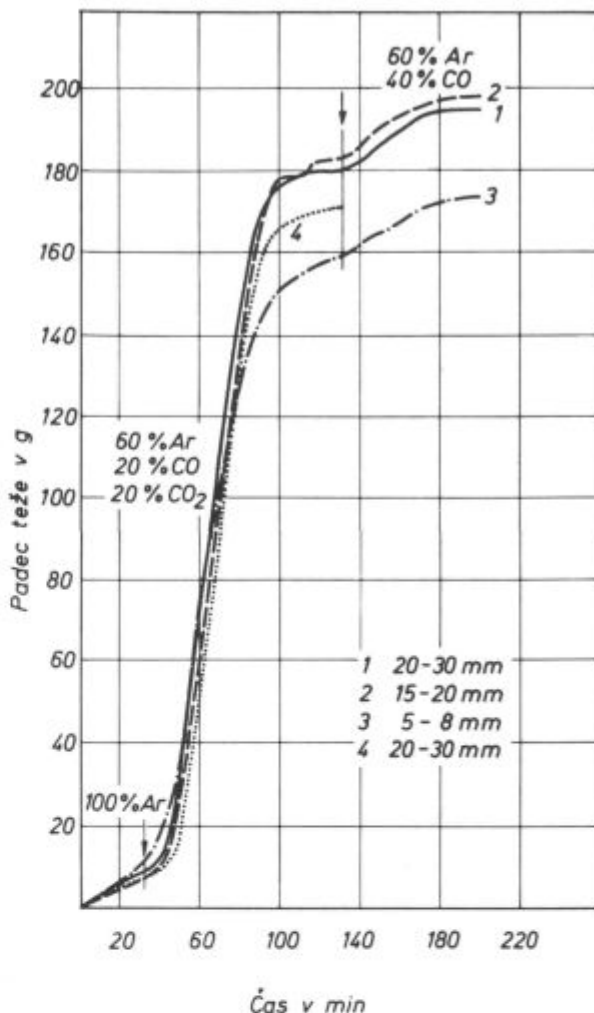
Decomposition and reduction of siderite in a "blast-furnace" atmosphere, depending on temperature

Tabela: Razkroj in redukcija siderita v »plavžni« atmosferi. Segrevanje v argonu do 300°C (30 min), razkroj in redukcija v atmosferi 60 % Ar, 20 % CO in 20 % CO od 300°C do 950°C (130 min.) ter redukcija v atmosferi 60 % Ar in 40 % CO pri 950°C (70 min.) do konstantne teže

	Granulacija ljubijskega siderita v mm		
	5-8	15-20	20-30
Fe _{cel.}	56,16	58,50	59,72
FeO	54,05	64,64	68,71
Fe ₂ O ₃	0,76	2,52	4,26
Fe _{kov.}	13,73	6,63	3,48

7.0 IZDELAVA SINTROV Z RAZLIČNO VSEBNOSTJO LJUBIJSKEGA SIDERITA V MEŠANICI ZA SINTRANJE

Sintre snmo naredili s tremi mešanici, ki vsebujejo 13 %, 22 % in 30 % siderita. Kemična analiza posameznih komponent mešanice je prikazana v tabeli 2.



Sl. 5

Razkroj in redukcija siderita v »plavžni« atmosferi v odvisnosti od časa

Fig. 5

Decomposition and reduction of siderite in a "blast-furnace" atmosphere, depending on time

S povečanjem odstotka siderita v mešanici se povečuje tudi odstotek drobnega koka zaradi endotermnega razkroja siderita. Sestava mešanice za sintranje je prikazana v tabeli 3. Da bi proces sintranja potekal normalno, mora biti mešanica čimbolj drobna, kar posebej velja za siderit. Če ima siderit večje zrno, kot je to normalno za sintranje, se zrna povežejo v sintru samo na površini zrn razkrojenega siderita. Značilno za ta sinter je, da se kristali magnetita izločajo v žilindrini fazi. Fazna meja med sintrom, ki je nastal iz mešanice in razkrojenim sideritom, ni ostro ločena. Magnetit iz sintra in magnetit, ki je nastal pri razkroju znotraj siderita, se med seboj povežeta. Notranjost sideritnega zrna je zelo porozna in razpokana. Sestavljena je iz magnetita, deloma iz hematita, vsebuje pa tudi ostanke jalovine.

Velika zrna siderita so zelo krhka in razpadajo, zato se sinter drobi. Pri sintranju je sicer dovolj časa za razkroj večjih zrn, vendar zgorevna cona relativno hitro potuje mimo zrn, ki so zato le kratak čas izpostavljene visoki temperaturi od 1100 do 1300°C, tako da lahko

pridejo celo nesintrana zrna v plavžni vsip, kjer povzročajo, da sinter razpade. Temperature, ki smo jih dosegli pri sintranju, so od 1200°C do 1380°C. Kemična analiza izdelanih sintrov je pa prikazana v tabeli 4. Vsebnost granulacije pod 8 mm je 20,7, 28,3 in 34,0, kar je ozko povezano z vsebnostjo siderita v mešanici za sintranje. Čim večja je vsebnost siderita, tem večja je tudi vsebnost granulacije pod 8 mm. Trdnostni preizkus smo opravili v modificirani Linderjevi napravi v atmosferi 60 % Ar, 20 % CO in 20 % CO₂. Rezultati kažejo, da je najmanj razpadel sinter, ki je vseboval najmanj siderita. Mešanica za sintranje, ki je vsebovala 13 % siderita, je imela 79,9 % granulacije nad 5 mm, mešanica z 22 % siderita 65,5 %, mešanica s 30 % siderita pa samo 60,7 %.

8.0 ZAKLJUČKI

Študije o razkroju in uporabi siderita so razmeroma stare. Ljubijski siderit se je začel uporabljati za proizvodnjo grodlja v zadnjih desetih letih, vendar je bilo objavljenih le malo študij o njegovi uporabnosti za proizvodnjo sintra in grodlja.

Ljubijski siderit je deloma limonitiziran in je sestavljen iz dveh železovih hidroksidov, tj. gethita in lepidocromik.

Številni avtorji, ki so raziskovali razkroj sideritov, imajo različna mišljenja glede temperatur začetka in konca razkroja ter njegovega produkta. Naše raziskave so pokazale, da izpareva kemično vezana vlaga pri temperaturi 300°C in da siderit popolnoma razkroje na FeO in Fe₂O₃ v nevtralni atmosferi v temperaturnem intervalu med 380°C in 600°C. V oksidativni atmosferi se razkroj začne pri približno 300°C z razkrojem limonita. Razkroj siderita se začne pri 380°C in se istočasno oksidira v Fe₂O₃, tako da do temperature 400°C prevladuje oksidacija. Po tej temperaturi postane razkroj karbonata zelo intenziven in prevladuje endotermen razkroj vse do temperature 500°C, ko je ves siderit razkrojen. Proces oksidacije se nadaljuje do Fe₂O₃ in se konča pri približno 550°C. V reduktivni atmosferi, ki je podobna, kot v jašku plavža, poteka razkroj kot v nevtralni atmosferi. Pri razkroju siderita nastanejo tudi strukturne spre-

membe, saj razkrojeni siderit prehaja v kubični magnetit ali heksagonalni hematit.

Pri uporabi siderita v mešanici za sintranje je bistvenega pomena njegova granulacija, ker se s povečanjem vsebnosti siderita poveča tudi odstotek granulacije pod 5 mm v sintru, ki v glavnem nastaja zato, ker so sideritna zrna povezana s sintrom predvsem z zunanjo plastjo.

Sideritna zrna z večjo granulacijo nimajo v notranjosti žilindrine faze, ki je značilna za sinter. Zato je zelo pomembno, da ima mešanica za sintranje, v kateri se nahaja tudi ljubijski siderit, optimalno granulometrijsko sestavo.

Tabela 3: Sestava za sintranje

a) Sestava mešanice s 13 % siderita	
Limonit Ljubija BS	32,1 %
Magnetit Peru	45,8 %
Siderit Ljubija	13,7 %
Škaja	1,9 %
Apnenec	6,5 %
Koks	6,0 %
Povratek	40,1 %
b) Sestava mešanice z 22 % siderita	
Limonit Ljubija BS	23,7 %
Magnetit Peru	39,1 %
Siderit Ljubija	22,3 %
Škaja	1,8 %
Apnenec	6,8 %
Koks	6,3 %
Povratek	38,9 %
c) Sestava mešanice s 30 % siderita	
Limonit Ljubija BS	20,2 %
Magnetit Peru	33,6 %
Siderit Ljubija	29,6 %
Škaja	1,9 %
Apnenec	7,1 %
Koks	7,6 %
Povratek	39,2 %

Tabela 2: Kemična analiza komponent mešanice za sintranje

Sestavine komponent	Komponente v mešanici							
	Limonit Ljubija BS	Magnetit Peru	Siderit Ljubija	Škaja	Apnenec	Povratek	Drobni koks	Pepel koks
Fe ₂ O ₃	64,54	72,87	6,59	34,44	—	67,55	—	24,46
FeO	—	22,28	24,11	57,38	—	12,18	—	—
CaO	0,36	1,10	1,59	1,04	54,39	8,12	—	4,26
MgO	0,48	0,91	2,09	0,54	0,71	1,29	—	1,08
Mn ₂ O ₃	3,99	0,21	2,41	0,99	—	—	—	—
SiO ₂	12,92	3,74	9,65	3,25	—	7,19	—	42,66
Al ₂ O ₃	3,96	0,69	1,97	1,25	—	2,19	—	23,73
žaro izgube	12,31	1,50	31,52	0,84	43,90	—	—	—
Fe	45,10	64,81	37,22	68,63	—	56,58	—	27,11
Mn	2,80	0,15	1,68	0,70	—	0,69	—	—
S	0,046	0,719	0,239	0,043	—	0,013	0,91	0,93
P	0,038	0,038	0,015	0,022	—	0,033	—	0,44
C	—	—	—	—	—	—	83,72	—
pepel hlapno	—	—	—	—	—	—	12,31	—
SiO ₂ + R ₂ O ₃	—	—	—	—	0,80	—	1,33	—
H ₂ O	14,30	5,46	5,70	6,25	0,84	—	18,0	—

Tabela 4: Kemična analiza sintrov z različno vsebnostjo siderita

Komponente v %	13 % siderita	22 % siderita	30 % siderita
Fe ₂ O ₃	62,87	62,96	62,41
FeO	18,04	16,75	17,04
CaO	7,39	7,60	7,45
MgO	1,23	1,53	1,39
MnO	0,99	0,79	0,76
SiO ₂	7,49	7,52	7,66
Al ₂ O ₃	2,59	2,02	3,42
P ₂ O ₅	0,082	0,091	0,073
TiO ₂	0,111	0,12	0,12
Fe	57,89	57,02	56,85
S	0,028	0,022	0,023
CaO			
SiO ₂	0,99	1,01	0,97

Literatura

1. C. Schwarz: Archiv für das Eisenhüttenwesen sep./okt., 1953, str. 285
2. W. Roth, W. Bertran: Zfschr. Elektrochem. 35, 1929, str. 279—308
3. H. Schenck: Die Physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse, 1932, str. 152
4. H. Gumz: Gas Producers and Blast Furnaces, 1950
5. K. Friedrich, F. Schmith: Centr. bl. f. Miner., 1912, str. 616, 651, 684
6. K. Gruenberg: Zfschr. anorg. Chemie No. 80, 1913, str. 373
7. F. Duftschmid: Berg und Hüttenm. Jahrbuch d. Mont. Hochschule No. 72, 1924, str. 35—43
8. H. Fleissner: Stahl und Eisen, No. 47, 1911, str. 1909
9. M. A. Pavlov: Metalurgija čuguna II., 1945
10. F. Richardson: Journal of Iron and Steel Institute, 1944, str. 394
11. G. Todorović, J. Lamut, B. Dobovišek, L. Šketa, M. Tolar: Uporaba ljubijskega siderita za izdelavo sintra. Poročila Metalurškega inštituta v Ljubljani, 1982

ZUSAMMENFASSUNG

Siderit Ljubija ist teilweise limonitisiert und ist aus Gethit und Lepidochromit zusammengestellt, es enthält ungefähr 37 % Fe. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Siderit in der Luft und in der neutralen Atmosphäre sind mittels der DTA bestimmt worden. In der neutralen Atmosphäre verdunstet die chemisch gebundene Feuchtigkeit bei der Temperatur von 300°C. Der Zerfall von Siderit verläuft im Temperaturintervall zwischen 380°C und 600°C. Neben dem Zerfall verläuft auch die Oxydation der Zerfallsprodukte in der Oxydationsatmosphäre. Bei ungefähr 300°C kommt zum Zerfall von Limonit, der Zerfall von Siderit fängt an bei 380°C und oxydiert zugleich zu Fe₂O₃. Bis zu der Temperatur von 440°C ist die Oxydation vorherrschend, es folgt dann der endotherme Zerfall bis zu der Temperatur von 500°C, weiter verläuft die Oxydation bis zu Fe₂O₃ im Temperaturintervall zwischen 500 und 550°C. Der Zerfall von Siderit verschiedener Kornzusam-

mensetzung ist auf der Thermowaage in der Luft, in der neutralen und in der Hochofenatmosphäre durchgeführt worden. Der Zerfall von Siderit, die Oxydation und die Reduktion der Zerfallsprodukte verläuft intensiver bei kleinerem Korn. Beim Zerfall entstehen in den Sideritkörnern wegen der Gitterumwandlung von hexagonalem zum kubischen Gitter Risse. Das Sintern ist an einer Laboranlage mit drei verschiedenen Sideritanteilen in der Mischung und zwar 13 %, 22 % und 30 % durchgeführt worden. Um eine gute Sinterqualität zu erreichen ist nötig das Siderit auf eine optimale Kornzusammensetzung zu zerbrechen, da bei grösseren Körnern die Verbindung mit der Schlackenphase nur über die äussere Schicht verläuft. Im Korninnern ist keine für den Sinter eigenartige Schlackenphase zu finden. Bei einer gut vorbereiteten Sintermischung liegt der optimale Gehalt von Ljubija Siderit bei ungefähr 20 %.

SUMMARY

Ljubija siderite is partially limonitized and is composed of goethite and lepidochromite, and contains approximately 37 % Fe. Physico-chemical properties of siderite in air and neutral atmosphere were determined by DTA. In neutral atmosphere the chemically bonded moisture evaporates at 300°C, and the decomposition of siderite takes place between 380 and 600°C. Beside the decomposition also oxidation of the decomposition products occurs in an oxidative. At about 300°C decomposes limonite, but decomposition of siderite commences at 380°C with simultaneous oxidation to Fe₂O₃. Till 440°C oxidation prevails, followed by endothermal decomposition up to 500°C with the secondary oxidation to Fe₂O₃ between 500 and 550°C. Decomposition of siderite of various grain sizes was per-

formed on the thermal balance in air, neutral, and "blast-furnace" atmosphere. Decomposition of siderite, and oxidation and reduction of the decomposition products are more intensive with finer grain sizes. In desintegration, cracks appear in the siderite grains, due to structure changes, i. e. from hexagonal into cubic lattice. Sintering was made in a laboratory equipment with three various percentages of siderite in the mixture, i. e. with 13, 22, and 30 %. To improve the quality of sinter, siderite must be reduced to the optimal grain size since bigger grains are combined with the slag phase only on outer layer. Slag phase characteristic for sinter is not found in the interior of grains. In a well prepared mixture for sintering the optimal content of Ljubija siderite is approximately 20 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Железная руда сидерит из рудника Любия с содержанием прибл. 37 % Fe содержит частично лимонит состоит из минералов гетита и лепидохромита. Авторы этого труда определили физико-химические свойства сидерита в атмосфере воздуха и в нейтральной атмосфере при помощи прибора ДТА. Испарение химически связанной влаги происходит при t-ре 300°C, а распад сидерита в t-ом интервале между 380°C и 600°C. Кроме этого в окислительной атмосфере происходит окисление продуктов распада. Прибл. при 300°C наступает распад лимонита. Распад сидерита начинается при t-ре 380°C при чём одновременно происходит его окисление до Fe₂O₃. До тры 440°C преобладает окисление, а после этого до 500°C эндотермическое распадение, которое в t-ом интервале между 500°C и 550°C заканчивается с окислением до Fe₂O₃. Распад сидерита различных грануляций выполнялось

на термовесах в воздушной и нейтральной атмосферах, а также в „атмосфере доменной печи“. Распадение сидерита, окисление и восстановление продуктов распада происходит более интенсивно при более мелких грануляций. При распадении образуются в зёрнах сидерита трещины и, вследствие структурных изменений, переходит шестигрульная решетка в кубическую форму. Спекание выполнялось лабораторным способом в смесях с содержанием 13 %, 22 % и 30 % сидерита. Чтобы получить синтер чем лучшего качества надо сидерит измельчить на оптимальную грануляцию, так как при более крупных зёрнах связь с шлаковой фазой происходит только по поверхностном слое. Шлаковые фазы, которые имеют существенное значение для синтера внутри зёрна не встречаются. В хорошо приготовленной смеси для спекания оптимальное содержание сидерита из Любии прибл. 20 %.