

Izdelava sintra z dodatkom ljubijskega siderita in njegov razpad pri nizkih temperaturah

UDK: 669.162:622.341.15-185
ASM/SLA: B 16a

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

Za pripravo ustrezne mešanice za sintranje oziroma izdelavo sintra z optimalnimi lastnostmi je zelo koristno spoznati dejavnike, ki vplivajo na njegovo obstojnost in reduktivnost v plavžu. S tem člankom skušamo opozoriti na obširno in pomembno delo na področju izdelave sintra z dodatkom ljubijskega siderita ter njegov razpad pri nizkih temperaturah. Prispevek, ki ga objavljamo, je samo del študije o sintranju mešanice, sestavljene iz uvoženih bogatih rud in ljubijskega siderita. Delo obravnava mehanizem razpada sintra in vpliv povečane vsebnosti siderita na termostabilnost sintrov.

1.0 UVOD

Ljubijski siderit se že več let uporablja za proizvodnjo sintra oziroma grodlja v jeseniških plavžih. Dodajamo ga v mešanico za sintranje s perujskim magnetitom, ljubijskim limonitom in dodatki. Dosedanje raziskave so bile usmerjene k določevanju fizikalno-kemičnih lastnosti sideritov¹ in metalurških ter mineraloških lastnosti sintrov. Sintri so bili izdelani z različno granulacijo in vsebnostjo siderita v mešanici za sintranje. Rezultati raziskav so pokazali, da granulometrijska sestava siderita močno vpliva na trdnost sintra. Če je granulacija siderita večja, kot je to normalno za mešanico za sintranje, potem so njegova zrna povezana samo na površini. Notranjost ostane razpokana in porozna. Zato prihaja pri drobljenju sintra do razpada. Raziskave smo nadaljevali v smislu dodatnega drobljenja siderita in koksna na granulacijo pod 3 mm. Pri isti sestavi mešanice za sintranje smo opazovali vpliv različnih dodatkov siderita na razpad sintra pri nizkih temperaturah v modificirani Linderjevi napravi.

2.0 RAZPAD SINTRA V PLAVŽU

Rudni del plavžnega vsipa vsebuje od 60 do 100 % sintra, ki je v glavnem regulator tehnološkega procesa proizvodnje grodlja. Sinter predstavlja heterogen sistem in je sestavljen iz železovih oksidov in jalovinskih komponent. Lastnosti sintrov se med seboj zelo razlikujejo, čeprav so izdelani iz istih rudnih mešanic z enako granulometrijsko sestavo, količino goriva ter vlage. Vsebnost FeO v sintru pa je odvisna od njegove vsebnosti v mešanici za sintranje².

Sinter je v plavžu izpostavljen različnim mehničnim in termičnim udarom, kar povzroča spremembe v njegovi strukturi in granulometrijski sestavi. Zaradi tega mora imeti sinter določeno trdnost in reduktivnost, da bi zagotovil optimalni potek tehnološkega procesa. Mehanizem razpada sintra je povezan s termičnimi napetostmi, ki vladajo v temperaturnem intervalu od 400 do 700°C, in se imenuje krhki razpad. Poznamo še plastični razpad, ki se pojavlja pri višjih temperaturah, in

sicer od 900 do 1200°C. Na razpad sintra vpliva temperatura, heterogenost stinuturnih komponent in sestava plinske atmosfere³. Trdnost sintra je odvisna od količine in kemične sestave žilindrine faze, ki povezuje kristalna zrna železovih oksidov. Želimo izdelati sinter z žilindrino vezjo, da bi dobili optimalno trdnost in reduktivnost.

Razpoke se pojavljajo na najmanj obstojni strukturi fazi sintra. Pri ohlajanju sintra nastajajo nove razpoke na račun podaljševanja in množenja obstoječih. To je tudi eden od vzrokov delnega razpada sintra na sintrnem traku pri ohlajanju. Pri sintrih, ki imajo bolj homogeno strukturo, nastaja manj razpok zaradi toplotnih sprememb. V feritno-hematitni coni nastajajo razpoke v temperaturnem intervalu med 400 in 500°C, ki jih povzroča napihovanje hematita. Te razpoke so pogojene s povečanjem parametrov kristalne rešetke pri prehodu hematita iz α v γ modifikacijo pri procesu redukcije. Pri redukciji sintra se pojavljajo razpoke tudi v kristalnih zrnih magnetita, ki nastajajo zaradi zmanjševanja parametrov kristalne rešetke.

Na osnovi literaturnih podatkov^{4,5} in lastnih raziskav lahko sklepamo, da v plavžni atmosferi nastaja krhki razpad sintra med 400 in 700°C in povzroča razpoke treh vrst:

a) termične razpoke se pojavljajo zaradi strukturne heterogenosti sintra oziroma različnih koeficientov širjenja posameznih kristalnih faz,

b) razpad sintra je pogojen z napihovanjem, kar je v zvezi s povečanjem volumna hematita pri redukciji,

c) radialne razpoke se nahajajo na metalizirni površini sintra zaradi krčenja pri redukciji.

Zaradi krhkega razpada sintra v plavžu nastaja drobna frakcija, ki ovira pretok plinov skozi steber plavžnega vsipa. To se posebej pozna pri plavžih, v katere vpihujemo predgreti zrak z manjšim pritiskom.

Za obratovanje plavžev je zelo važen tudi plastični razpad sintra, ki nastaja v temperaturnem intervalu med 800 in 1200°C. Ta je pogojen z nastankom žilindrine faze in komponent sintra, ki se razlikujejo po strukturi in fazni sestavi in imajo različne temperaturne intervale taljenja. Razpad sintra pod obremenitvijo se začne v momentu, ko se v njem pojavijo večje količine taline. Minimalna temperatura razpada je 900°C pri sintrih, ki vsebujejo silikatno fazo. Če prevladuje magnetit (wüstit) nad silikatno fazo, tedaj temperatura plastičnega razpada sintra doseže maksimalno 1200°C. Pri segrevanju sintra v področju plastičnega razpada se pojavlja na površini sintra cona metalizacije. V njej se zaradi zmanjšanja parametrov kristalne rešetke zrna reducirane magnetita spreminjajo v železovo gobo, vendar ohranijo svojo zunanjo površino. Kovinsko železo se ne raztaplja v žilindrini fazi, tako da redukcija poteka v ločenih conah in se razmešča samo notranjost sintra. Zu-

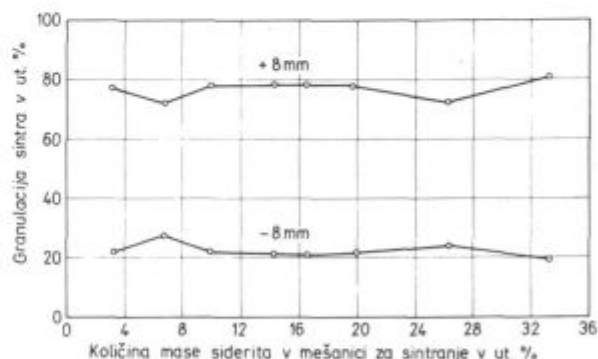
nanja metalizirana cona preprečuje plastični razpad sintra. Pri tem se silikatna raztopina delno reducira, ker se absorbira po zrnih magnetita in prehaja v železovo gobo. Plastični razpad sintra je pogojen z razmehčanjem sintra oziroma silikatne faze in lahko topljivih evtektikov. Vendar prihaja pozneje do taljenja različnih mineralnih faz, kar je v zvezi z mehčanjem in deformacijo železove gobe, ki nastaja pri redukciji železovih oksidov. Zaradi strukturne heterogenosti se dogaja v širšem temperaturnem intervalu med 900°C in 1200°C. Precej širok interval plastičnega razpada povzroča poslabšanje pretoka plinov skozi plavžni vsip in povzroča njegovo visenje. Da bi se izognili temu pojavu, bo treba zvišati temperaturno začetnega plastičnega razpada in s tem zmanjšati njegov interval. To je mogoče z zmanjšanjem strukturne heterogenosti sintra in povečanjem vsebnosti železa v mešanici za sintranje. Trdnost sintra lahko povečamo, če je čim bolj enakomerna kemična in granulometrijska sestava mešanice za sintranje in goriva ter z zmanjšanjem vsebnosti hematita na račun preprečevanje oksidacije magnetita pri ohlajanju gotovega sintra. S povečanjem vsebnosti goriva v mešanici za sintranje se povečuje tudi odstotek wüstita, magnetita in drugih železovih spojin in sicer zaradi zmanjšanja vsebnosti hematita, ki vpliva na razpad sintra.

3.0 IZDELAVA SINTRA Z DODATKOM LJUBIJSKEGA SIDERITA V MEŠANICO ZA SINTRANJE

Mešanica za sintranje je sestavljena iz perujskega magnetita, ljubijskega limonita in siderita, apnenca, povratka in koka (tabela 1). Vsebnost železa v magnetitu

je znašala 64,08 %, limonitu 44,51 % in sideritu 36,63 %. Granulometrijska sestava mešanice za sintranje je enaka, kot smo jo že uporabljali pri raziskavah¹, s to razliko, da sta koks in siderit zdrobljena pod 3 mm. V mešanici za sintranje smo zviševali vsebnost siderita od 3,3 do 33,8 % na račun zmanjševanja vsebnosti limonita, da bi ostal rudni del mešanice nespremenjen. Sinter, ki je izdelan na laboratorijski napravi, je vseboval od 14,30 do 30,63 % FeO (tabela 2), na kar vpliva tudi vsebnost FeO v mešanici za sintranje.

Rezultati poskusov (sl. 1) kažejo⁶, da je pri 33,3 % siderita v mešanici za sintranje nastalo po podanem pre-



Slika 1

Odvisnost med vsebnostjo siderita v mešanici za sintranje in granulacijo sintra

Fig. 1

Relationship between the siderite content in the sintering mixture and the sinter size

Tabela 1: Sestava mešanic za sintranje z različnimi vsebnostmi siderita

Komponente mešanice	Številke preizkušancev											
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Magnetit												
Peru	31,1	24,3	30,4	30,0	30,1	30,0	30,0	30,0	30,0	28,0	22,7	16,0
Limonit BPR	23,3	16,5	23,0	22,7	19,1	16,0	12,7	9,3	6,0	28,0	6,7	6,7
Siderit												
Ljubija	3,9	17,5	3,4	3,3	6,7	10,0	13,3	16,7	20,0	—	26,7	33,3
Apnenec	9,7	9,7	10,8	10,7	10,7	10,7	10,7	10,7	10,7	10,7	10,7	10,7
Povratek	26,2	26,2	25,7	25,3	25,4	25,3	25,3	25,3	25,3	25,3	25,3	25,3
Koks	5,8	5,8	6,8	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0

Tabela 2: Kemične analize sintrov

Št. preizkušanca	Kemična analiza sintrov v ut. %										CaO
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Mn	P ₂ O ₅	S	SiO ₂
1*	7,29	2,09	55,08	10,58	67,01	10,20	0,69	0,67	—	—	1,40
2	9,33	2,10	55,18	19,05	57,63	8,80	1,11	0,85	0,065	0,047	0,94
3	9,88	2,23	53,91	21,33	53,27	8,93	1,59	1,02	0,069	0,058	0,90
4	8,45	2,12	52,65	22,05	50,65	10,52	1,15	0,75	0,073	0,090	1,24
5	8,50	2,55	53,48	25,63	47,85	10,36	1,05	0,71	0,079	0,127	1,22
6	8,57	2,18	53,15	30,63	41,73	10,27	1,17	0,73	0,071	0,169	1,20
7	7,80	2,05	53,10	19,90	53,70	10,55	1,11	0,84	0,069	0,066	1,35
8	8,04	2,15	52,99	25,63	47,15	10,92	1,44	0,76	0,074	0,120	1,36
9	7,71	1,83	53,10	25,77	47,15	10,21	1,55	0,88	0,067	0,074	1,32
10	7,15	1,76	53,39	24,63	49,05	10,47	1,59	0,79	0,067	0,173	1,46
11	8,44	2,25	52,85	28,35	43,90	10,41	1,22	0,76	0,069	0,138	1,23
12	7,78	1,98	52,52	23,20	49,19	10,65	1,68	0,97	0,061	0,110	1,37
13	8,39	2,01	51,19	14,30	57,23	11,37	2,23	1,26	0,064	0,117	1,36

* Sinter Jesenice

izkušencu ali preizkusu 80,2 % granulacije nad 8 mm in pri 3,3 % nekaj manj, in sicer 77,8 %. Pri sintranju mešanice, ki je vsebovala 50 % magnetita in 50 % limonita, tj. brez siderita, je odstotek granulacije nad 8 mm znašal 73,6 %. To pomeni, da je najmanjšo trdnost imel sinter brez siderita in največjo z največjim odstotkom siderita v mešanici za sintranje. Vendar moramo poudariti, da se rezultati med seboj zelo malo razlikujejo.

4.0 TERMOSTABILNOST SINTRE

Sintre, ki so izdelani na laboratorijski napravi z različnimi dodatki siderita, in jeseniški sinter, ki je vseboval 13,3 % siderita, smo testirali v modificirani Linderjevi napravi po ISO standardu. Termostabilnost sintrov smo določevali z dinamično rotacijsko metodo. Naprava se je vrtela s hitrostjo 1,05 rad/s. Količina sintra je znašala 500 g granulacije od 10 do 15 mm. Segrevali smo ga po programu 3 ure do temperature 700°C in nato eno uro reducirali v plinski zmesi. Redukcijski plin je vseboval 20 % CO, 20 % CO₂ in 60 % Ar. Pretok plina je znašal 900 l/h. Segrevanje in ohlajanje vzorcev smo opravljali v nevtralni atmosferi. Termostabilnost izražamo z odstotkom granulacije sintra pod 5 mm. Krhki razpad sintra nastaja v temperaturnem območju med 400 in 700°C zaradi volumskih sprememb hematita in magnetita. Proces redukcije poteka tako, da nastajajo na površini reduciranega sintra nižji železovi oksidi in kovinsko železo. V razpokah in porah se nadaljuje proces redukcije do kovinskega železa, ki gre v globino reduciranega sintra. Redukcija magnetita (v sintru ga je največ) do kovinskega železa ima za posledico, da se mu zmanjšuje volumen in tvorijo grobe radialne razpoke v zunanji coni reduciranega sintra zaradi termičnih napetosti notranjih delcev. V zunanji coni, tj. feritno he-

matitni, nastajajo v zrnih hematita tanke krivuljaste razpoke, ki jih povzročajo napihovanje hematita pri redukciji.

Rezultati termostabilnosti sintrov, ki smo jih predstavili na sliki 2, z granulacijami pod 0,5 mm, 0,5–2,83 mm in 2,83–5 mm, kažejo, da termostabilnost ni odvisna od vsebnosti siderita v mešanici za sintranje, ampak od njegove granulometrijske sestave. To potrjujejo tudi podatki iz prakse, ki so jih dobili na plavžih čeljabinskega metalurškega kombinata⁷.

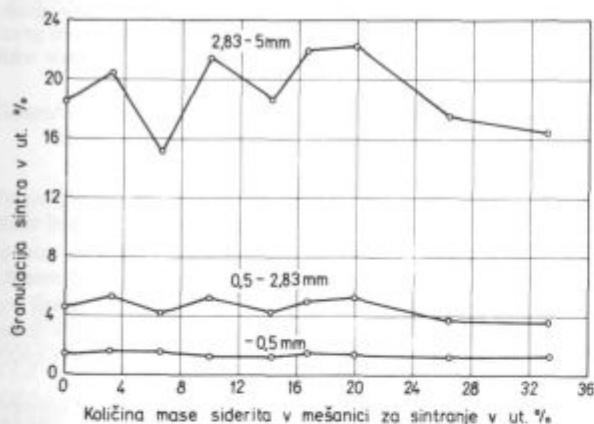
5.0 SKLEPI

Razpad sintra je povezan s termičnimi napetostmi, ki vladajo v temperaturnem intervalu med 400 in 700°C in se imenuje krhki razpad. V glavnem nastaja zaradi volumskih sprememb hematita in magnetita pri redukciji. Pri hematitu prihaja do povečanja parametrov kristalne rešetke pri prehodu iz α v γ modifikacijo in v kristalih magnetita nastajajo tudi razpoke zaradi zmanjšanja parametrov kristalne rešetke. Trdnost sintra je odvisna od količine in kemične sestave žilndrine faze, ki povezuje kristalna zrna železovih oksidov. Če sinter vsebuje večji odstotek FeO, je večja njegova trdnost in slabša reaktivnost. Možno je povečati trdnost sintra s povečanjem vsebnosti železa v mešanici za sintranje in z enakomerno kemično in granulometrično sestavo komponent mešanice in goriva.

Sintri, ki so izdelani na laboratorijski napravi za sintranje, z različnim odstotkom ljubijskega siderita granulacije pod 3 mm, so testirani po ISO standardu v modificirani Linderjevi napravi pri temperaturi 700°C. Termostabilnost sintrov smo izražali z odstotkom granulacije pod 5 mm. Rezultati poskusov kažejo, da termostabilnost sintrov ni odvisna od vsebnosti ljubijskega siderita v mešanici za sintranje, ampak samo od njegove granulometrijske sestave, kar so potrdili tudi rezultati iz prakse.

Literatura

1. G. Todorović, J. Lamut, B. Dobovišek, L. Šketa, M. Tolar: Uporaba ljubijskega siderita za izdelavo sintra, Poročila Metalurškega inštituta Ljubljana, 1982
2. H. Szpila, S. Skupien, W. Matusiak: Hutnik, 1976, No. 3, str. 87–90
3. G. Todorović, J. Lamut: Razpad sintra pri nizkih temperaturah, Poročila Metalurškega inštituta Ljubljana, 1980
4. J. M. Potebnja, V. L. Tolstunov, R. G. Rihter, A. G. Karmazin, L. V. Gubenko: Stal, 1979, No. 4, str. 248–250
5. P. A. Kravčenko, V. N. Vasilev: Metali, 1977, No. 6, str. 20–25
6. G. Todorović, M. Tolar, J. Lamut, B. Dobovišek, L. Šketa, A. Valant: Izdelava sintra z dodatkom ljubijskega siderita in njegov razpad pri nizkih temperaturah, Poročila Metalurškega inštituta Ljubljana, 1985
7. N. V. Fedorenko, A. G. Žunev, B. N. Zverev, V. V. Červotkin, V. A. Morozov, L. V. Surkova, A. N. Černjatin: Stal, 1978, No. 7, str. 580–582



Slika 2

Termostabilnost sintra, ki je izdelan z različnimi dodatki ljubijskega siderita

Fig. 2

Thermostability of sinter made with various additions of Ljubija siderite

ZUSAMMENFASSUNG

Die bisher geführten Untersuchungen über die Anwendung von Ljubija Siderit für die Erzeugung von Sinter haben gezeigt, dass die granulometrische Zusammensetzung von Siderit und der Anteil in der Mischung für das Sintern die Festigkeit und Thermostabilität stark beeinflussen. Die Untersuchungen sind weitergeführt worden mit dem Ziel, Sinter mit besseren physikalischen und metallurgischen Eigenschaften zu erzeugen. Zu diesem Zweck sind Siderit und Koks unter 3 mm Korngrösse zerkleinert worden bei sonst unveränderter Zusammensetzung der Mischung. An einer Laboranlage ist basischer Sinter aus Peruanischem Magnetit, Ljubija Limonit und Siderit und der Zusätze erzeugt worden. In der Sintermischung ist der Gehalt von Siderit von 3,3 bis 33,3% erhöht worden. Die Festigkeit von Sinter entsprach den Anforderungen. Sie wird grösser je gleichmässiger die chemische und die Korngrössenzusammensetzung sind, wie auch die Verminderung des Hematitgehaltes, da bei der Abkühlung des fertigen Sinters die Oxydation von Magnetit verhindert wird. Die angewendete Korngrösse von feinem Siderit macht bei der richtigen Auswahl der Korngrössenzusammensetzung anderer

Komponenten ein gerechtes technologisches Sinterverfahren bei genügender Durchlässigkeit der Sintermischung möglich.

Die höchste Festigkeit besass Sinter erzeugt mit dem grösstem Sideritanteil in der Sintermischung jedoch unterscheiden sich die Ergebnisse nicht wesentlich.

Die Thermostabilität von Sinter ist in einer modifizierten Linderschen Anlage nach ISO Normen bei der Temperatur von 700°C bestimmt worden, da der spröde Zerfall von Sinter zwischen 400 und 700°C auftritt.

Der Zerfallmechanismus von Siderit ist mit den thermischen Spannungen beim Durchgang von Hematit aus der α in die γ Modifikation und mit der Reduktion von Magnetit verbunden, da die Kristallgitterstruktur verändert wird.

Die Ergebnisse zeigen, dass in der Thermostabilität von Sinter keine grösseren Unterschiede bestehen. Daraus geht hervor, dass der Sideritgehalt in der Sintermischung die metallurgischen Eigenschaften von Sinter nicht wesentlich beeinflusst, sondern nur dessen Korngrössenzusammensetzung. Dasselbe wird auch in der Praxis bestätigt, wo in Hochofenmüller Sinter mit Zusatz von Siderit angewendet wird.

SUMMARY

Investigations on application of Ljubija siderite for making sinter showed so far that the grain-size composition of siderite and its content in the sintering mixture have a great influence on the strength and the thermostability of sinter. The investigations were continued in order to produce sinter with better physical and metallurgical properties. Thus the siderite and coke were crushed to the size below 3 mm while the composition of sintering mixture remained unchanged. Basic sinter of Peru magnetite, Ljubija limonite and siderite, and of additions was prepared in a laboratory sintering equipment. The siderite portion in the sintering mixture was increasing from 3.3 to 33.3%. A suitably strong sinter was obtained and its strength can be even increased if the sintering mixture has as uniform chemical and grain-size composition as possible. It can be increased also by reducing the content of hematite by preventing the oxidation of magnetite during the cooling of the prepared sinter. The applied size of fine siderite enables in the combination of correct choice of sizes of other constituents the correct technological process of sintering at a suitable permeability of the sintering mixture.

The highest strength the sinter made of the sintering mixture with the highest siderite content though the results did not vary considerably.

The thermostability of sinters was determined in a modified Linder equipment by the ISO standard at 700°C where the brittle disintegration of sinter occurs between 400 and 700°C.

Mechanism of the disintegration of sinter is connected with the thermal strains, i. e. during transition of α magnetite into γ modification, and in reduction of magnetite when lattice parameters are reduced.

The obtained results did not show any greater variations of the thermostability values. Thus a conclusion can be made that the portion of siderite in the mixture has no essential influence on the metallurgical properties of sinters, but only their grain-size composition. This is confirmed also by the data from practice where the blast-furnace burden contains sinter made with additions of siderite.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

До сих пор выполненные исследования применения siderита рудника Любия для изготовления агломерата показали, что granulometricheskii состав siderita и его содержание в агломерационной смеси сильно влияют на прочность и термостойкость агломерата. Исследования продолжали с целью, чтобы изготовить агломерат лучших физических и металлургических свойств. Поэтому siderit и кокс дробили на грануляцию под 3 мм при остальном неизменном составе агломерационной смеси.

Основной агломерат изготовлен в лабораторном устройстве для агломерации. Взяты были: магнетит из южноамериканского Перу, лимонит и siderit из рудника Любия и необходимые добавки. В агломерационной смеси постепенно увеличивали содержание siderita с 3,3% на 33,3%. Получили соответствующую прочность агломерата, которую можно увеличить, если агломерационная смесь более равномерного химического и granulometricheskogo состава, а также при уменьшении содержания гематита на счет предотвращения окисления магнетита при охлаждении изготовленного агломерата. Примененная грануляция мелкого siderita позволяет, в комбинации с правильным выбором остальных компонент, правильный техно-

логический способ выполнения агломерации при достаточной пропускной способности агломерационной смеси.

Максимальную вязкость имел агломерат, который изготовлен с самым большим содержанием siderita в агломерационной смеси, хотя результаты существенно между собой не отстают.

Термостойкость агломератов определили в модифицированном устройстве по Линдеру, взяв во внимание ИСО стандарты, при температуре 700°C, так как распад хрупкого siderita происходит между 400 и 700°C.

Механизм распада агломерата связан с термическими напряжениями, а именно при преобразовании гематита из альфа в гама модификацию, и при восстановлении магнетита, при котором наступает уменьшение параметров кристаллической решетки.

Результаты опытов показывают, что при термостойкости агломератов нет больших разниц, а это значит, что содержание siderita в агломерационной смеси не влияет на металлургические свойства агломератов, а только их granulometricheskii состав. Это подтверждают также данные, полученные при практическом изготовлении агломератов в шихте доменной печи где находится агломерат изготовлен с добавкой siderita.