

Vključitev jeklarskega prahu in škaje v klorirni postopek predelave piritnih ogorkov

UDK: 669.046.428

ASM/SLA: B15r

Bogdan Zalar, V. Osterc, J. Wohinz

Članek obravnava rezultate raziskav o možno-skaj raznih izvorov in ca. 6.000 t škaj raznih izvorov in ca. 3.500 t obruskov. stih dodajanja jeklarskih prahov in raznih škaj ter obruskov h klorirnemu postopku predelave piritnih ogorkov in nakazuje vzroke za določeno kvalitativno omejitev dodajanja. Podani so primerjalni podatki direktnih stroškov izdelave očiščenih in utrjenih peletov iz samih piritnih ogorkov in iz mešanic 85 % piritnih ogorkov in 8 % jeklarskih prahov ter 7 % škaj in obruskov. Procentualno je podano povečanje ustreznih investicijskih vlaganj.

UVOD

Poleg piritnih ogorkov, ferosulfatnih ogorkov, odpadnega blata iz proizvodnje žveplene kisline (na bazi pirita) in magnetne frakcije reduciranega rdečega blata¹ lahko smatramo za sekundarne surovine za potrebe železarn še vrsto odpadnih prašnatih in fino-zrnatih materialov iz železarskih obratov. Nekaj od njih se redno vrača v primarne proizvodne procese (prah iz aglomeracijskih naprav in plavžev ter delno škaja), ostali pa (prah iz jeklarskih agregatov, razne vrste škaj in obruskov) ostajajo neizkoriščeni in problematični glede transporta, odlaganja in onesnaževanja.

Po kvantitativni oceni je v organizacijah združenega dela slovenskih železarn »proizvedenih« skupno okoli 40.000 t do 50.000 t takšnih materialov, od katerih bi jih bilo upravičeno in potrebno še izkoriščati ca. 22.000 t letno; ca. 12.000 t jeklar-

Ekonomičnost predelave in izkoriščanja teh odpadnih materialov je odvisna od lokacij posameznih obratov, kjer odpadni materiali nastajajo in kamor bi lahko predelane vračali v primarne procese pridobivanja železa in jekla. Odvisna je od vrste agregatov, narave vložka, od sistema lovljenja prašnatih materialov in načina transportiranja do kemijskih in fizikalnih lastnosti in količin posameznih materialov. Mnenja smo, da sta od vseh teh faktorjev najbistvenejša količina razpoložljivih materialov in lokacijski pogoji.

Postopki ponovnega izkoriščanja železonosnih drobnozrnatih odpadnih materialov so številni: od že omenjenega neposrednega vračanja v primarne procese, preko mineraloških separacij, procesov skepljanja (novejša Grangold in Cobo proces), pražilnih procesov do najbolj interesantnih redukcijsko pražilnih procesov (Kruppov-, SL/RN-postopek, japonska SDR- in SPM-postopka, Wälz-postopek itd.), od klorirnih postopkov in manj ugodnih hidrometalurških do lokalnih specifičnih postopkov (v skrčeni obliki so ti postopki, aplicirani predvsem na predelavo jeklarskih prahov, opisani v Strokovnem poročilu 601/MI², kjer je navedena tudi številna ustrezna strokovna literatura). Zanimivo je, da so razvoj postopkov predelave takšnih materialov v zadnjih letih pospeševale le velike jeklarske družbe v svetu. Tako n. pr. v ZDA Armco Steel Corporation, National Steel Corporation, The Steel Company v Kanadi, Sumitomo Heavy Industry na Japonskem, British Steel Corporation v Angliji, v Evropi pa so prevzele iniciativo velike družbe neželeznih kovin, kot Berzelius, Duisburgerkupperhütte, tudi Lurgi, predvsem z ozirom na vzporedno pridobivanje cinka, svinca, bakra in drugih kovin. Tako velike družbe so lahko razvile postopke na osnovi velikih količin razpoložljivih materialov; najugodnejši v tem

Mgr. Bogdan Zalar, dipl. ing. met., samostojni raziskovalec, SŽ Metalurški inštitut, Ljubljana

Prof. dr. Valerija Osterc, dipl. ing. geol., Institut za geologijo, FNT, VTO Montanistika, Ljubljana

Janez Wohinz, dipl. ing. kem., samostojni raziskovalec, SŽ Metalurški inštitut, Ljubljana

oziru so redukcijsko-pražilni postopki, za katere je minimalna in rentabilna količina predelave od 120.000 t do 400.000 t letno in ki so tudi tehnološko vsestransko zadovoljivi. V ZDA ravno z vidika količin materialov planirajo centralizirati tri večja središča predelave (Pittsburgh Pa., Chicago Ill. in Detroit Mich.), ki bi zajemala vse večje železarne v teh regijah¹⁰. V ZRN stremi za takšnim centrom DKH (Duisburgerkupferhütte).

VZROKI ZA VKLJUČITEV

Omenjena kvantitativna ocena razpoložljivih obravnavanih odpadnih materialov v Sloveniji vsiljuje mnenje, da so lokalne, četudi vsaj minimalno tehnološko ugodne rešitve, po posameznih železarnah nerentabilne. Tendence k čim večjim možnostim recikliranja nepredelanih obravnavanih odpadnih materialov v lastne agregate primarne proizvodnje so zato realne. Tudi skupne še preostale količine, t. j. ca. 22.000 t letno, so premajhne za separatno predelavo na velikoindustrijskih napravah. Zato smo pristopili k raziska-

vam o možnostih vključitve teh materialov v postopek predelave piritnih ogorkov, za katere je izdelan idejni projekt in okvirni izračun investicijskih vlaganj ter okvirni izračun direktnih proizvodnih stroškov predelave³. Naprava je predvidena za predelavo 100.000 ton materialov na osnovi sedaj razpoložljivih in že raziskanih količin 48.000 t/leto piritnih ogorkov, 42.000 t/leto mešanih ferosulfatnih-piritnih ogorkov in 6.000 t/leto odpadnega blata iz proizvodnje žveplene kisline. Skupno bi bilo teh materialov največ 96.000 t letno. Vključitev 22.000 t dodatnih materialov ne bi pomenilo preobremenitev naprav, saj je pri vseh investicijskih postavkah opreme predvidena določena rezerva in je predvideno 330 proizvodnih dni letno ter je pri količini ogorkov upoštevana maksimalna možna vrednost. Shema posameznih tehnoloških faz in agregatov je prikazana na sliki 1.

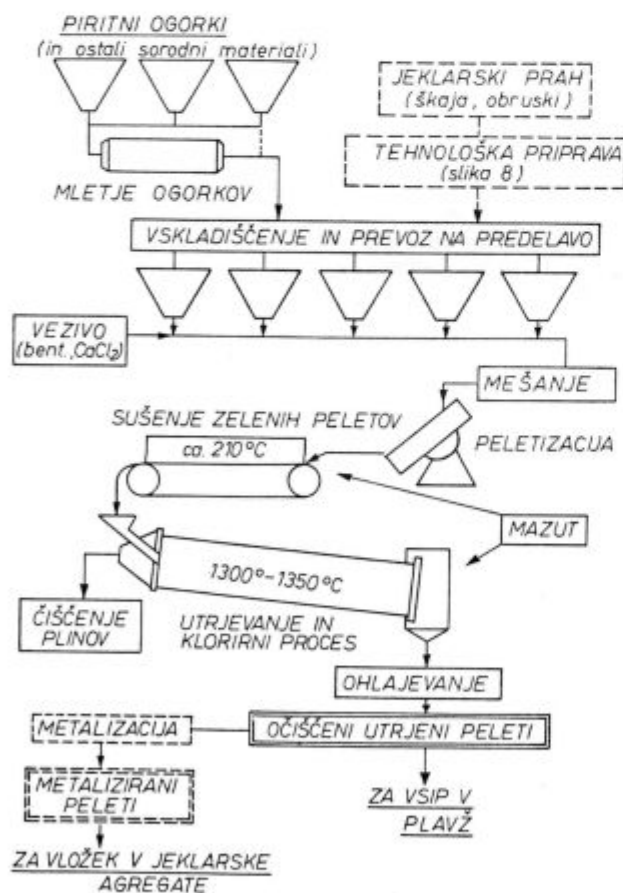
OSNOVE IZBRANEGA KLORIRNEGA POSTOPKA

S številnimi raziskavami, polindustrijskimi poskusi in primerjalnimi študijami¹ ustreznih tehnologij smo za kvaliteto razpoložljivih ogorkov v Sloveniji ugotovili, da je optimalni klorilni postopek predelave pri visokih temperaturah. Zelene pelete ustreznih velikosti smo izdelali z vezivom CaCl_2 , ki je obenem služil pri utrjevalnih temperaturah 1300 °C v rotacijski peči kot klorilno sredstvo. Po tem procesu najprej oksidirajo še prisotni sulfidi kovin v ogorkih in pri tem sproščajo žveplov dioksid, oz. v določenih pogojih tudi žveplov trioksid. Le-ta in ostali oksidi povzročajo skupno s kisikom razkroj CaCl_2 do elementarnega klor (zato obvezna oksidativna atmosfera!), ki je nadalje aktivno klorilno sredstvo. Takoj reagira s prisotnimi kovinskimi oksidi (ZnO , CuO , Cu_2O , delno PbO itd.) v ustrezne kloride, ki imajo pri utrjevalnih temperaturah zadostno napetost par za zadovoljivo prehlapevanje. Temperatura utrjevanja bi lahko bila praviloma nižja (1200 °C), izbrana višja je potrebna za popolno razžveplanje, oziroma za razkroj nastalega CaSO_4 .⁴

Tehnologija kloriranja je izbrana zaradi potrebnega odstranjevanja iz piritnih ogorkov cinka in bakra^{2,5}. Produkt izbranega procesa so utrjeni peleti s trdnostjo nad 50 kp/pelet, očiščeni oligoelementov (s specifičnostjo, ki veljajo za arzen⁶) in so pripravljeni za vsip v plavž ali za nadaljnji proces metalizacije⁷.

KVLITATIVNA OCENA JEKLARSKIH PRAHOV, ŠKAJ IN OBRUSKOV V PRIERJAVI S PIRITNIMI OGORKI

Značilnosti preiskovanih železonosnih odpadnih materialov, ki bistveno vplivajo na nadaljnjo tehnologijo predelave, so relativno fina zrnatost,



Slika 1:

Tehnološke faze predvidenega klorirnega postopka predelave piritnih ogorkov v katerega bi vključili še jeklarske prahove in škae.

Fig. 1

Technological stages of the designed chlorination process for pyrite cinder with added steel-plant dusts and scales

Tabela 1: Kemijske analize preiskovanih materialov

(%)	Jeklarski prahovi			Škaje raznih izvorov						Piritni ogorki ¹
	J ₁	R ₁	Š ₁	RŠ _{VB}	RŠ _{VS}	RŠ _{KA}	RŠ _{KB}	VŠ ₁	VŠ ₂	
Fe _{tot}	32,94	35,78	32,57	93,17	91,05	87,38	92,76	95,60	80,34	60,60
Fe ⁺⁺⁺	31,74	32,86	31,00	1,82	4,05	1,50	4,86			57,30
Fe ⁺⁺	0,37	1,14	0,55	7,55	7,10	8,78		2,10	38,43	3,30
Fe _{kov}	0,83	1,78	1,02	83,80	79,90	78,10	87,90	93,50	41,91	—
Cu	0,32	0,32	0,27	— izpod 0,05 %		— izpod 0,05 %		0,07	0,19	0,215
Zn	6,40	12,04	13,50	< 0,01		< 0,01		0,10	0,10	1,11
Pb	5,90	7,07	6,40	< 0,01		< 0,01		0,03	0,12	0,015
CaO	7,25	5,10	6,53	0,25		0,12		0,21	0,35	0,65
MgO	5,04	2,70	2,21					0,05		0,10
SiO ₂	3,50	1,75	3,10	0,87		0,75		0,83	0,43	5,25
Al ₂ O ₃	1,35	2,61	0,60					0,27	0,35	0,35
P		0,19								0,02
S		1,05		— izpod 0,10 %		— izpod 0,10 %		0,02	0,11	0,02
K ₂ O	1,20		1,10	0,01		0,01				—
Na ₂ O	0,51		2,20	0,08		0,01				—
Cl	0,14		0,04							
MnO		6,11		0,61		0,66		0,70	0,77	0,007
Cr ₂ O ₃				0,23		2,29		1,90	1,10	0,0005

¹ Analiza predstavlja povprečje samih piritnih ogorkov in mešanice ferosulfata in piritnih ogorkov iz Celja

Tabela 2: Nekatere osnovne fizikalne lastnosti preiskovanih materialov

(%)	Jeklarski prahovi			Škaje raznih izvorov ¹						Piritni ogorki ²
	J ₁	R ₁	Š ₁	RŠ _{VB}	RŠ _{VS}	RŠ _{KA}	RŠ _{KB}	VŠ ₁	VŠ ₂	
Sejalna analiza (%):										
+ 250 μm	41,40	17,90	24,50	14,90	9,25	9,50	2,30	22,0	0,50	2,60
+ 160 μm	18,80	—	23,40	35,80	31,10	17,25	30,40	—	—	—
+ 125 μm	11,90	21,10	15,20	9,80	14,36	15,54	17,40	69,95	1,40	7,90
+ 90 μm	9,40	20,20	10,60	10,50	18,14	14,50	18,30	7,70	3,70	17,73
+ 63 μm	14,90	12,10	14,50	9,90	9,80	30,21	19,80	0,60	7,70	22,38
+ 40 μm	3,50	18,10	11,70	10,50	11,25	9,10	10,90	0,05	15,80	29,32
— 40 μm	0,10	10,40	0,10	8,90	6,10	3,90	0,90	—	70,90	20,07
Nasipna teža:										
kg/dm ³	1,48	0,93	0,88		3,82	3,15		4,15	2,11	1,51
Specifična teža:										
kg/dm ³	3,54	4,10	4,34		7,25	7,49		7,59	5,71	4,42
Specifična površina:										
cm ² /g	3350	6300	8868		990	1220		250	2116	2100

¹ Sejalne analize škaj po drobljenju; le VŠ₁ predstavlja vzorec t.i. grobe škaje, VŠ₂ pa fine škaje

² Analize veljajo za povprečni vzorec samih piritnih ogorkov in mešanih ferosulfatov in piritnih ogorkov

vsebnost vode (pri materialih, dobljenih z mokrim sistemom lovljenja) in prisotnost nekaterih oligoelementov in alkalij.

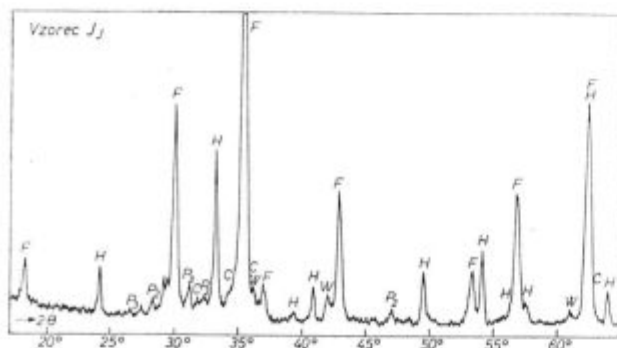
Kemijske in nekatere fizikalne lastnosti za preiskovane vrste jeklarskih prahov in škaj pri-

kazujemo v tabelah 1 in 2. Za primerjavo prikazujemo tudi ustrezne analize piritnih ogorkov.

Vsebnost železa v jeklarskih prahovih je v primerjavi z vsebnostjo železa v piritnih ogorkih relativno nizka in dodajanje le-teh piritnim

ogorkom bi v povprečju znižalo kvaliteto izdelanih peletov; to negativno stran lahko delno popravimo z istovrstnim dodajanjem razpoložljivih količin škafe in obruskov. Vsebnosti cinka in svinca se v jeklarskih prahovih zelo spreminjata v odvisnosti od kvalitete vložka. Pri škafe je najbistvenejša visoka vsebnost železa, ostali elementi in spojine so za pogoje nadaljnje predelave in uporabo prisotni v nebitvenih količinah; praviloma so minimalno prisotne tudi zlitinske kovine določenih vrst specialnih jekel, iz katerih škafe nastaja. Za obruske iz valjarne je značilna visoka vsebnost železa (85 % do 96 %); vendar je s preiskavami ugotovljeno, da je na splošno kvaliteta zelo odvisna od načina dela (predvsem vsebnost SiO_2 !).

Z ozirom na zrnatost so jeklarski prahovi običajno manj ugodni za peletizacijo kot piritni ogorki, predvsem zaradi relativno velike specifične površine. Nekatere vrste škafe vsebujejo bolj grobe dele listnatih oblik, ki so dobro drobljivi. Tudi obruski so bolj grobi in se praviloma ne dajo drobiti. Najneugodnejše za nadaljnjo predelavo je



Slika 2:

Rentgenogram vzorca jeklarskega prahu J,
F = franklinit (Zn, Mn, Fe) $(\text{Fe, Mn})_2\text{O}_4$, H = hematit
($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), C = cinkit (ZnO), W = wüstit (Fe, Mg, Mn) O,
P = Pb_2O_3 , P = Pb_3O_4

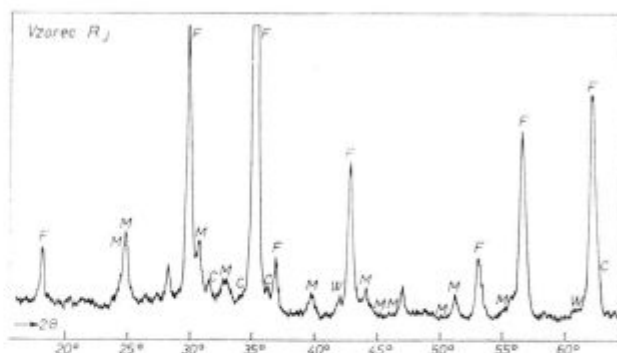
Fig. 2

X-ray picture of the steel-plant dust sample J
F — franklinite (Zn, Mn, Fe) $(\text{Fe, Mn})_2\text{O}_4$, H — hematite
($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), C — zincite (ZnO), W — wüstite (Fe, Mg, Mn) O,
PP — Pb_2O_3 , P — Pb_3O_4

velika vsebnost vlage v materialih iz mokrih lovilnih naprav ($J_1 = 18,77\%$, $\text{RS}_{\text{VB}} = 17,0\%$); v takšnih primerih je nujno potrebno predhodno sušenje.

Mikroskopske preiskave zrn so praktično pri vseh preiskovanih materialih ugotovile neokroglaste, nepravilne in včasih celo ostrorobe oblike, kar je za tehnologijo sprijemanja po peletizacijskem postopku ugodno.

Za kemizem procesa kloriranja je bistveno važno, v kakšnih spojinah se v obravnavanih materialih nahajajo prisotne neželezne kovine. Zato smo vzorce jeklarskih prahov J_1 , R_1 in S_1 , ki lahko vsebujejo relativno znatne količine cinka, svinca in tudi bakra, preiskali na rentgenskem difrakcijskem aparatu Philips z žarki $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ pri anodnem



Slika 3:

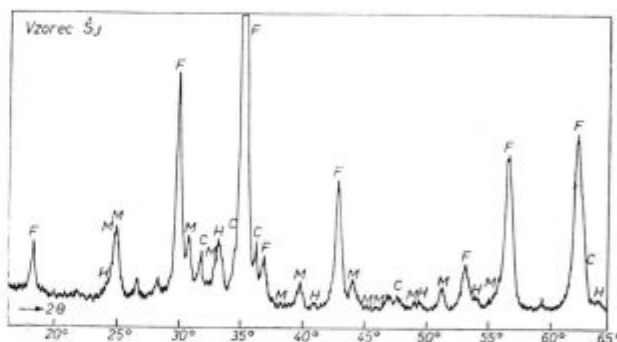
Rentgenogram vzorca jeklarskega prahu R,
F = franklinit (Zn, Mn, Fe) $(\text{Fe, Mn})_2\text{O}_4$, W = wüstit
(Fe, Mg, Mn) O, M = matlockit (PbFeCl_2), C = cinkit (ZnO)

Fig. 3

X-ray picture of the steel-plant dust sample R,
F — franklinite (Zn, Mn, Fe) $(\text{Fe, Mn})_2\text{O}_4$, W — wüstite
(Fe, Mg, Mn) O, M — matlockite (PbFeCl_2), C — zincite (ZnO)

toku 20 mA in pospeševalni napetosti 40 kV v kotnem območju $2\theta = 4^\circ$ do 70° . Dobljeni rentgenogrami vseh treh posnetih vzorcev so prikazani na slikah 2, 3 in 4.

V vzorcu J, smo ugotovili (slika 2), da so prisotni naslednji minerali: franklinit (Zn, Mn, Fe) $(\text{Fe, Mn})_2\text{O}_4$ ali krajše ZnFe_2O_4 , dalje hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), cinkit (ZnO), wüstit (Fe, Mg, Mn) O, Pb_2O_3 , Pb_3O_4 . Prisotnost zadnjih dveh komponent ni povsem zanesljivo ugotovljena, ker je na voljo premalo odbojev. Prav tako je na rentgenogramu nekaj majhnih odbojev, ki jih nikakor nismo mogli zanesljivo identificirati kljub uporabi najnovejše rentgenske literature. Neidentificirani odboji so skupni več komponentam, tako Pb-oksidi, margarosanitu ($\text{Ca}_2\text{PbSi}_3\text{O}_9$), enstatitu (Mg, Fe, Ca) SiO_3 , nekaterim alkalnim in zemljoalkalnim Pb-Zn-hidroksidom in celo fluoritu (CaF_2). Za točnejšo identifikacijo bi bilo potrebno iz vzorca odstraniti franklinit, ki je povsem prevladujoča sestavina vzorca. Enako velja tudi za ostala dva vzorca.



Slika 4:

Rentgenogram vzorca jeklarskega prahu S,
F = franklinit (Zn, Mn, Fe) $(\text{Fe, Mn})_2\text{O}_4$, C = cinkit (ZnO),
M = matlockit (PbFeCl_2), H = hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Fig. 4

X-ray picture of the steel-plant sample S,
F — franklinite (Zn, Mn, Fe) $(\text{Fe, Mn})_2\text{O}_4$, C — zincite (ZnO),
M — matlockite (PbFeCl_2), H — hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

V vzorcu R₁ smo identificirali franklinit, wüstit, matlokit (PbFCl) in cinkit. Nekaj odbojev je ostalo neidentificiranih iz enakega razloga kot pri vzorcu J₁. Tudi v vzorcu S₁ smo ugotovili franklinit, cinkit, matlokit in hematit in kot pri prvih dveh je tudi pri tem ostalo neidentificiranih nekaj slabih odbojev.

Bistvena za raziskave o možnostih vključitve jeklarskih prahov v omenjeni klorirni postopek predelave piritnih ogorkov je ugotovitev, da je v vseh treh vzorcih jeklarskih prahov cink pretežno vezan v mineral franklinit in le delno v cinkit. Za svinec je sicer ugotovljeno, da je delno v oksidni obliki, menimo pa, da se lahko svinčevi oksidi nahajajo v vzorcih tudi v amorfni obliki, kar pa z rentgensko difrakcijo ni mogoče ugotoviti. Neidentificirane odboje bi v rentgenogramih lahko opredelili, če bi iz vzorcev, kot je omenjeno, odstranili prevladujočo komponento franklinit. Predvsem bi bila za raziskave še zanimiva mineraloška oblika minimalno prisotnega bakra, vendar menimo, da so bile za osnovni cilj raziskav preiskave zadostne.

POSKUSI IN REZULTATI POSKUSOV

S številnimi poskusi raznih mešanic piritnih ogorkov, jeklarskih prahov, škaj in obruskov smo hoteli ugotoviti eventualno potrebne dodatne tehnološke ukrepe ali spremembe v okviru privzete tehnologije predelave za izdelavo kvalitetnih utrjenih peletov. Osnovno vodilo je bila zahteva po mešanici takšne sestave, ki bi ustrezala utežnemu razmerju dejanskega letnega povprečja razpoložljivih obravnavanih materialov, t. j. ca 85 % piritnih ogorkov, ca. 8 % jeklarskih prahov in ca. 7 % škaj in obruskov. Izjemoma smo izbrali pri poskusih tudi »skrajno« mešanico z 50 % jeklarskih prahov in škaje (30 % jeklarskih prahov, 12 % škaje in 8 % obruskov), ki predstavlja več ali manj neugodno mešanico z ozirom na zrnatost. Pri posameznih grupah poskusnih mešanic smo spreminjali tudi dodatek klorirnega sredstva CaCl₂ od 4 % do 15 %.

Oznake bistvenih vrst poskusnih mešanic:

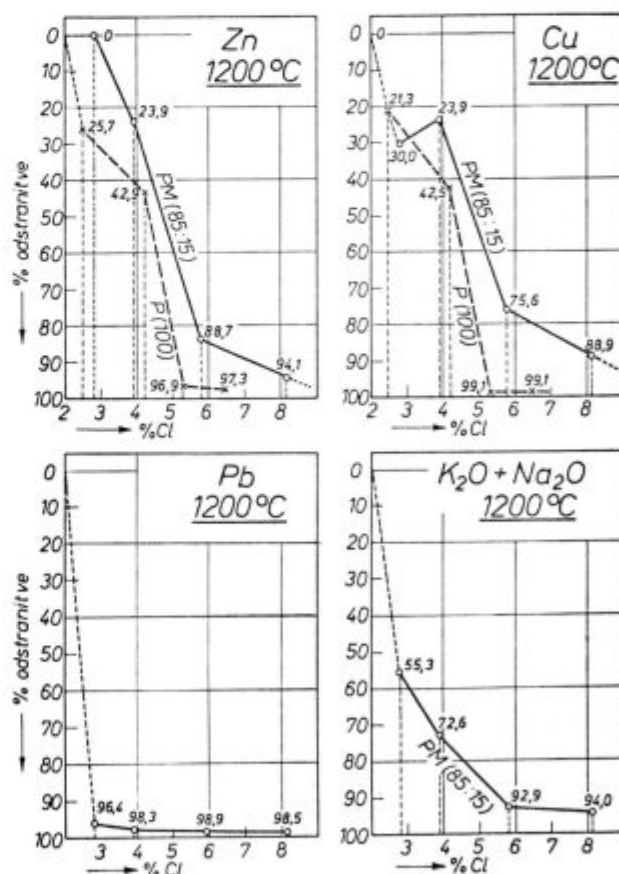
- PM (85 : 15): 85 % piritnih ogorkov in 15 % jeklarskih prahov, škaj in obruskov (8 % + 5 % + 2 %)
- PM (50 + 50): 50 % piritnih ogorkov in 50 % jeklarskih prahov, škaj in obruskov (30 % + 12 % + 8 %)
- PM (100): 100 % piritnih ogorkov

Izdelava zelenih peletov PM (85 : 15) je potekala normalno. Pri peletih PM (50 : 50) je proces skapljanja na peletizacijskem krožniku sicer potekal, vendar veliko manj intenzivno; poleg izoblikovanih peletov normalne velikosti ostaja še mnogo drobnostnega materiala. Trdnosti dobljenih zelenih peletov so nizke (0,6 do 1,2 kp/pelet). S su-

šenjem na prostem se trdnosti pri zelenih peletih z večjim dodatkom CaCl₂ še znižajo in pri dodatku nad 15 % se po nekaj dneh spremenijo v blatno stanje. Sušeni zeleni peleti pri 110° C imajo zadovoljive trdnosti za nadaljnje manipulacijske operacije (2,5 do 7,0 kp/pelet).

Utrjevalne temperature 1200° C so zadostne tudi za pelete PM (85 : 15); dosežene trdnosti so 80 do 120 kp/pelet. Višje temperature praviloma tudi pri teh peletih povečujejo trdnostne lastnosti na 150 do 300 kp/pelet. Pri večjih dodanih količinah jeklarskih prahov in škaj, pri peletih PM (50 : 50) n. pr., je pri 1200° C dosežena trdnost še nezadovoljiva, okoli 15 kp/pelet, pri 1350° C pa je ta vrednost že 143 kp/pelet. Iz poskusov lahko tudi sklepamo na nižje trdnostne lastnosti pri ustreznih utrjevalnih temperaturah pri peletih z večjo vsebnostjo klorirnega veziva.

Odstranjevanje prisotnih neželeznih kovin pri procesu utrjevanja je za pelete PM (85 : 15) in PM (50 : 50) v primerjavi s peleti iz samih piritnih ogorkov PM (100) nekoliko problematičnejše. V piritnih ogorkih se skoro vse prisotne neželezne kovine nahajajo pretežno v oksidni obliki in je za

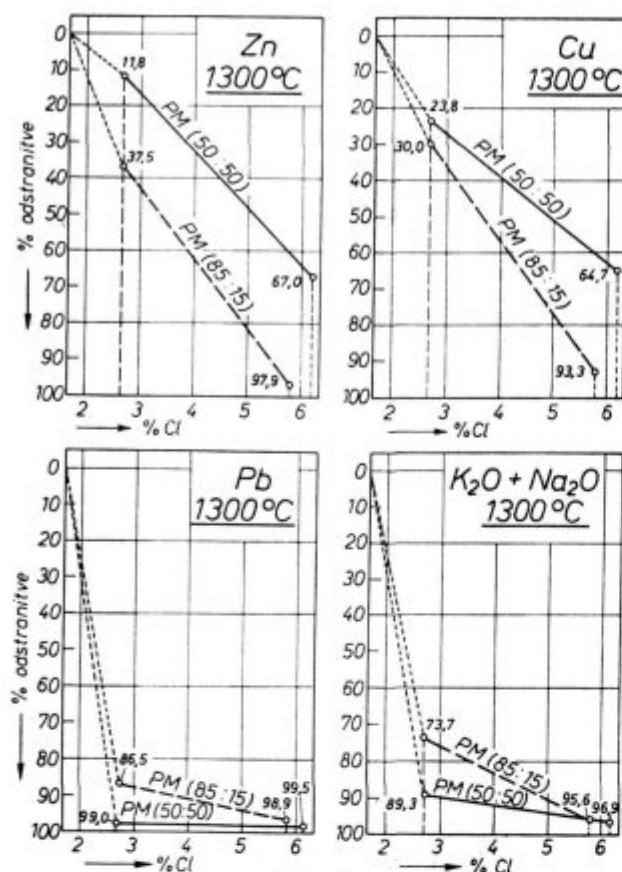


Slika 5:

Stopnja odstranjevanja Zn, Cu, Pb in K₂O + Na₂O v odvisnosti od vsebnosti Cl' pri 1200° C za označene vrste peletov.

Fig. 5

Degree of removal of Zn, Cu, Pb, and K₂O + Na₂O depending on the Cl' content at 1200° C and the addition of steel-plant dust to the mixture for marked pellets



Slika 6:
Stopnja odstranjevanja Zn, Cu, Pb in K₂O + Na₂O v odvisnosti od vsebnosti Cl' pri 1300°C in v odvisnosti od dodatka jeklarskega prahu k mešanici za označene vrste peletov

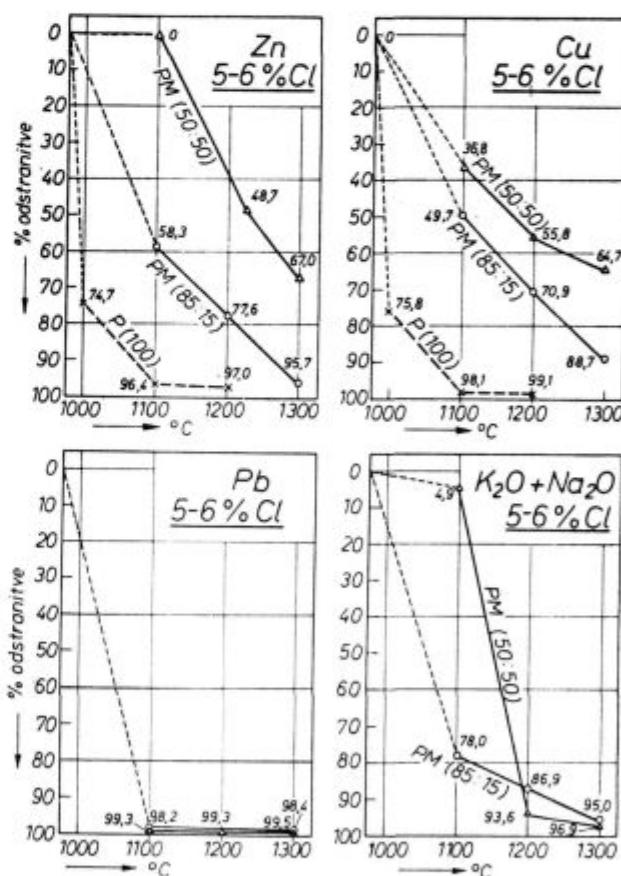
Fig. 6
Degree of removal of Zn, Cu, Pb, and K₂O + Na₂O depending on the Cl' content at 1300°C and the addition of steel-plant dust to the mixture for marked pellets

le-te opisani kemizem procesa ustrezen. Z rentgenskimi preiskavami jeklarskih prahov pa smo ugotovili (slike 2, 3 in 4), da je del cinka v teh materialih v kompleksnih feritnih oblikah, svinec skoraj ves v oksidni obliki, za baker pa dosedanje preiskave še niso dale jasne razlage. To dejstvo je po našem mnenju vzrok slabši stopnji odstranjevanja iz preiskovanih mešanic z večjim deležem jeklarskih prahov. Zanimivo bi bilo izdelati teoretsko študijo takšne empirične ugotovitve. Na slikah 5, 6 in 7 podajamo stopnje odstranjevanja v odvisnosti od temperature, količin dodatka jeklarskih prahov k piritnim ogorkom in količin klorineta veziva za cink, baker, svinec in K₂O ter Na₂O. Ti so namreč glavni dejavniki tako imenovanega notranjega materialnega kroga v posameznih horizontih plavža, ki povzročajo znane obratovalne težave procesa proizvodnje^{2,8,9}.

Pri peletih PM (85:15) lahko dosežemo zadovoljivo odstranjevanje cinka in bakra z ca. 2 % večjim dodatkom klorineta sredstva (slika 5), predvsem pa z višjo temperaturo, nad 1300°C (slika 7). Z večjim dodatkom jeklarskih prahov

(n.pr. pri peletih PM (50:50)) lahko iz teh razlogov proporcionalno poslabšujemo stopnje odstranjevanja (slika 6) cinka in bakra. Značilno je ponašanje svinca, ki ves prehlapa že pri nižjih temperaturah in tudi pri nižjih vsebnostih klora v peletih (sliki 5 in 7). Zaradi možnosti neposrednega prehlapenja svinčevih oksidov pri pogojih utrjevanja (kritično vrednost parcialnega tlaka imajo pri temperaturah okoli 930°C do 960°C^{2,3}) odstranjevanje svinca namreč ni vezano na klorilni proces. Zadovoljivo je tudi pri utrjevalnih temperaturah odstranjevanja K₂O in Na₂O in le-to ne zahteva posebnih dodatnih ukrepov.

Podatke o vsebnostih bistvenih elementov v zelenih in utrjenih preiskovanih peletih in v peletih iz samih piritnih ogorkov¹ navajamo v tabeli 3. Podatki predstavljajo povprečne vsebnosti številnih poskusov in veljajo za optimalne osnovne tehnološke pogoje T = 1300°C do 1350°C in % Cl = 4 do 6 %. Informativno navajamo vsebnost 0,059 % As v peletih PM (85:15) in 0,051 % As v peletih PM (50:50); približno enaka vsebnost arzena ostaja tudi pri utrjenih peletih⁶.



Slika 7:
Stopnja odstranjevanja Zn, Cu, Pb in K₂O + Na₂O v odvisnosti od temperature pri vsebnosti 5-6 % Cl' za označene vrste peletov.

Fig. 7
Degree of removal of Zn, Cu, Pb, and K₂O + Na₂O depending on the temperature at 5 to 6 % Cl' for marked pellets

Tabela 3: Prikaz vsebnosti bistvenih elementov v zelenih in utrjenih peletih, izdelanih v optimalnih pogojih

%	PM (100)		PM (85:15)		PM (50:50)	
	Zeleni	Utrjeni	Zeleni	Utrjeni	Zeleni	Utrjeni
Fe _{tot}	59,30	62,83	58,64	62,90	60,10	64,10
Zn	0,90	0,07	1,15	0,38	1,10	0,08
Cu	0,19	0,03	0,20	0,067	0,21	0,09
Pb	0,45	0,007	1,30	0,007	0,015	0,0004
K ₂ O + Na ₂ O	0,39	0,022	0,81	0,025	—	—
Ca	5,20	6,43	5,79	6,78	4,73	5,30
S	1,72	0,07	1,15	0,07	1,30	0,25

POVZETKI Z OZIROM NA CILJ RAZISKAV

a.) Iz rezultatov poskusov sledi sklep, da je razpoložljive letne količine ca. 12.000 t jeklarskih prahov in ca. 10.000 t škaj in obruskov možno vključiti v projektirani postopek predelave piritnih ogorkov.

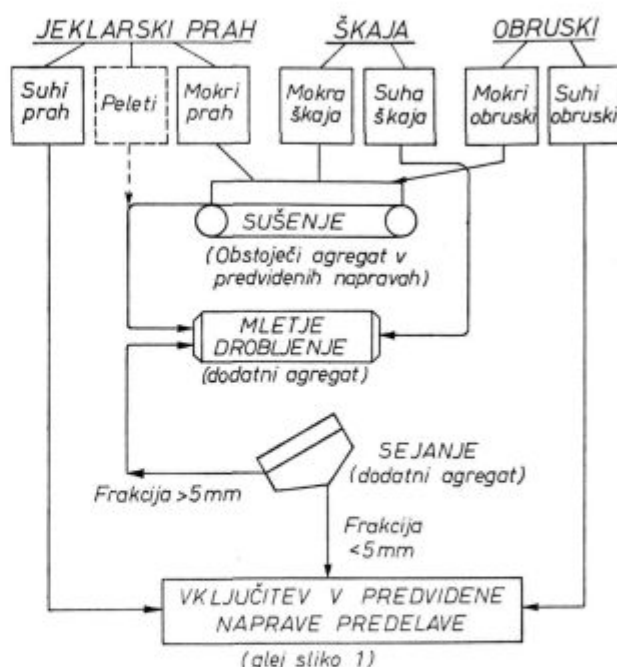
b.) *Kvaliteta peletov PM (85:15)* iz 85 % piritnih ogorkov in 15 % jeklarskih prahov, škaj in obruskov je praviloma povsem enaka peletom iz samih piritnih ogorkov. Vsebnost železa v utrjenih peletih s trdnostjo nad 150 kp/pelet je 58 % do 63 %, žvepla do 0,2 max., nekoliko je povečana vsebnost kalcija, vsebnost neželeznih kovin je minimalna in absolutno v dopustnih mejah z ozirom na nadaljnjo uporabo; problematika arzena ostaja enaka kot pri peletih iz samih piritnih ogorkov^{1,6}.

c.) *Tehnološki normativi skupne predelave* piritnih ogorkov in jeklarskih prahov, škaj ter obruskov v razmerju 85:15 na enoto proizvedenih peletov se z ozirom na normative predelave samih piritnih ogorkov ustrezno spremenijo pri porabi surovin, poveča se poraba vezivnega in klorirnega sredstva CaCl₂ za največ 30 %, nekoliko se poveča poraba električne energije in še manj stroški delovne sile.

d.) Z ozirom na nekatere spremenjene tehnološke normative predelave in dodatne prevozne stroške za novo obravnavane materiale se *direktni stroški predelave* v primerjavi z le-temi za predelavo samih piritnih ogorkov povečajo največ za ca. 13 %.

V tabeli 4 navajamo procentne odnose posameznih stroškovnih postavk za proizvodnjo peletov iz samih piritnih ogorkov P(100) in za proizvodnjo preiskovanih peletov PM (85 : 15).

e.) Na sliki 8 prikazujemo shemo vključitve dodatnih predelovalnih tehnoloških faz, ki bi jih bilo potrebno dodatno uvesti ob vključitvi obravnavanih količin jeklarskih prahov, škaj in obruskov v že projektirano tehnologijo predelave samih piritnih ogorkov (slika 1).



Slika 8:

Shema tehnološke predpriprave razpoložljivih jeklarskih prahov, škaj in obruskov za vključitev v predvidene naprave za predelavo piritnih ogorkov.

Fig. 8

Scheme of technological pretreatment of available steel-plant dusts, scale, and grinding dusts for adding to the designed chlorination process for pyrite cinder.

f.) Z ozirom na dodatne potrebne tehnološke faze predpriprave jeklarskih prahov, škaj in obruskov se skupna vrednost investicijskih naložb za predvidene naprave za same piritne ogorke³ ustrezno poveča. V tabeli 5 navajamo procentni odnos potrebnega povečanja investicijskih vlaganj po posameznih postavkah.

Tabela 4: Procentni odnos direktnih stroškovnih postavk za tono proizvedenih peletov iz samih piritnih ogorkov in peletov iz mešanice piritnih ogorkov jeklarskih prahov, škaj in obruskov

	P (100) %	PM (85:15) %
— Piritni in ferosulfatni ogorki	26,22	21,97
— Jeklarski prah, škaja in obruski	—	6,30
— Prevozni stroški	—	3,39
— Klorirno sredstvo in vezivo CaCl ₂ *		
— Vezivo bentonit	0,15	0,15
— Industrijska voda	0,23	0,23
— Mazut*	20,89	20,89
— Električna energija	10,14	11,59
— Delovna sila	17,40	17,91
Skupno:	100,00	113,64

* Pri stroških porabe klorirnega sredstva CaCl₂ in mazuta so relativno precejšnje rezerve!

Tabela 5: Procentni odnos posameznih postavk investicijskih vlaganj za projektirane naprave za predelavo samih piritnih ogorkov in za naprave v primeru vključitve jeklarskih prahov, škaj in obruskov

	P (100) %	PM (85:15) %
A — Oprema	53,80	56,83
B — Gradbena in montažna dela	15,72	16,22
C — Nepredvideni stroški (15 % od A + B)	10,43	10,96
D — Obvezne dajatve za energijo (5 % od A + B)	3,48	3,65
E — Projektiranje (5 % od A + B)	3,38	3,65
Skupno investicijsko vlaganje	86,91	91,31
F — Predvidene podražitve (15 %)	13,09	13,76
Skupno vrednost investicije	100,00	105,07

SKLEPNE PRIPOMBE

Če se bodo realizirale predvidene idejno projektirane naprave za pripravo piritnih ogorkov za vsip v plavž ali za postopek metalizacije, je tehnološko smotrno in rentabilno vključiti v postopek še razpoložljive količine jeklarskih prahov, škaj in obruskov. Predelava samih teh materialov v posameznih železarnah pa tudi skupno na enem mestu ekonomsko ne bi bilo povsem utemeljena.

Predvideno je, da se bo v nekaterih jeklarskih obratih sistem lovljenja prahov dopolnil s peletiziranjem v kvalitativno nezahtevne pelete zgolj zaradi lažjih transportnih manipulacij in zmanjšanja prašenja. S poskusi smo potrdili, da to ne bo vplivalo na predvideno tehnologijo vključitve jeklarskih prahov v proces.

Bistveni vpliv na direktne stroške predelave ima ustrezna poraba relativno dragega klorirnega in vezivnega sredstva CaCl_2 . Z ozirom na precej

spreminjajočo se vsebnost neželeznih kovin v jeklarskih prahovih bi bile nujne točne sprotne analize in vzporedne sprotne določitve potrebnega dodajanja CaCl_2 . Menimo, da bi se lahko s tem vsaj za 10 % znižal sedaj predvideni normativ porabe. Nadalje bi v primeru realizacije projekta pripočeli poiskati cenejši CaCl_2 (industrijsko proizvedeni), kot je predviden v rentabilnostnih izračunih, čeprav na račun kvalitete.

Literatura

1. Poročila Metalurškega inštituta v Ljubljani št. 595, 857, 901, 906, 909, 69, 96, 326, 407, 531 (Kuharič, Lamut, Wohinz, Zalar)
2. B. Zalar, J. Wohinz, Raziskave vključitve železarskih poletin v predelavo piritnih ogorkov, Poročilo Metalurškega inštituta št. 601, Ljubljana, 1978
3. B. Zalar, V. Ružič, T. Krušič, J. Naraks, B. Bregant, Okvirna predkalkulacija za izgradnjo naprave za peletizacijo in utrjevanje peletov iz piritnih ogorkov, Interna publikacija Slov. železarne, Cinkarna, Metalurški inštitut, Ljubljana 1976
4. B. Zalar, Aplikacija zakonitosti razžveplanja v proces utrjevanja peletov iz piritnih ogorkov, Železarski zbornik 8, št. 3, 1974, Jesenice
5. W. Dressel, G. Barnard, Removal of Lead and Zinc and the Production of Prereduced Pellets From Iron and Steel making Wastes, RI 7927 Bureau of Mines, 1974, USA
6. B. Zalar, J. Wohinz, Aplikacija termodinamičnih in kinetičnih zakonitosti prehlapevanja As-sulfidov, As-oksidi in As-kloridov v praktično tehnologijo priprave piritnih ogorkov za proizvodnjo grodlja, Poročilo Metalurškega inštituta št. 251, Ljubljana, 1974
7. Prešern A., Manojlović G., Zalar B., Lamut J., Studij tehnoloških in ekonomskih činiteljev pri uporabi metaliziranega vložka za izdelavo kvalitetnega jekla v obločni elektro peči, Poročilo Metalurškega inštituta št. 407, Ljubljana 1975
8. W. Wenzel, H. W. Gudenau, K. P. Mey, Kreislaufstoffe im Hochofen, Aufbereitungstechnik, 9, 1976
9. R. Nicolle, W. K. Lee, A review on the behaviour of zinc in blast furnace and zinc removal in the preparatory processes, Waste Oxide Recycling Symposium, Hamilton, Canada, May 1974 (int. publikacija)
10. J. C. Hogan, Physical and chemical characterisation of refining furnace flue dusts, Waste Oxide Recycling Symposium, Hamilton, Canada, May 1974 (int. publikacija).

ZUSAMMENFASSUNG

In den slowenischen Stahlwerken entstehen Jährlich rund 22000 t verschiedener Abfälle aus Staub, Zunder und Schleifabfällen die nicht verwertet werden. In den Tabellen 1 und 2 sind chemische Zusammensetzung und einige physikalische Eigenschaften dieser Materiale angegeben. Die Verwertung dieser Materiale am Ort der Entstehung sowie die Verwertung der gesamten Menge sind nicht ekonomisch berechtigt. Die Untersuchungen zeigten, dass es möglich ist diese Mengen in das geplante Chlorierverfahren der Verarbeitung von ca 90.000 t Pyritasche und ferrosulfatischen Abfällen jährlich einzuschliessen (Bild 1 und 8).

Die Zugabe der Abfälle ist quantitativ begrenzt vor

allem wegen der Anwesenheit von Zink im Stahlwerkstaub, welcher in komplexer ferritischer Form gebunden ist (Bilder 2, 3, 4, 5 und 7). Der chemische Prozess des Chlorierverfahrens beruht nämlich an Oxyden der Nichteisenmetalle.

Die direkten Verarbeitungskosten einer optimalen Mischung von 85 % Pyritasche und 15 % Stahlwerksstaub, Zunder und Schleifabfällen in chemisch gereinigte (Tabelle 3) und verfestigte Pellets (über 150 kp/Pellet) für die Verwendung in Hochöfen oder Metallisierung, werden um ca 13 % und die Investitionskosten um ca 5 % höher. Die Rentabilität einer solchen gesamten Verarbeitung ist festgestellt worden.

SUMMARY

About 22,000 tpy of steel-plant dusts, various scales and grinding dusts remain unused in Slovenia. Tables 1 and 2 present chemical analyses and some physical properties of these materials. Local possibilities of the application or the application of the whole amount economically are not justified. Investigations confirmed the possibility for adding these materials to about 90,000 tpy of pyrite and ferrosulphate cinder in the designed chlorination process (Figs. 1 and 8). The additions are limited mainly due to zinc content in steel-plant dusts which is in complex

ferritic form ((Figs. 2 to 5, and 7); chemistry of chlorination is namely based on oxides of non-ferrous metals.

Direct operation costs for optimal mixtures of 85 % pyrite cinder and 15 % steel-plants dusts, scales, and grinding dusts to obtain chemically pure (Table 3) and hardened pellets (over 150 kp per pellet) for the burden of blast furnace and further process of metallization are increased for about 13 % while investing costs are increased for about 5 %. Profitableness of such joint treatment was confirmed.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Каждый год в Словении остается неиспользовано прибл. 22,000 т стальной пыли, разных сортов окалины и отходов от шлифования. В таблицах 1 и 2 подан химический анализ этих материалов и некоторые иные физические свойства. Возможности локального использования, а также использования совокупного количества этих отходов экономически необосновано. На основании исследований установлена возможность использования этих отходов как добавочный материал при переработки прибл. 90,000 т пиритных и ферросульфатных огарков (в год) проектированным способом хлорирования (см. рис. 1 и 8). Установлено определенное количественное ограничение упомянутых добавочных отходов, вследствие содержания цинка в стальной

пыли в комплексной ферритной форме (рис. 2, 3, 4, 5 и 7). Причина этого ограничения в том, что химизм процесса хлорирования основывается на окисях цветных металлах.

Прямые расходы переработки оптимальной смеси, которая состоит из 85 % пиритных огарков и 15 % стальной пыли, окалины и отходов шлифования, в форме химически очищенных (таб. 3) и отвержденных окатышей (твердость свыше 150 кгс), для употребления в доменных печах и для дальнейшего процесса металлургического увеличения прибл. на 13 %, а расходы для капитального вложения — прибл. на 5 %.

Установлена рентабельность такой совместной переработки.