

Aplikacija zakonitosti razžveplanja v procese utrjevanja pelet iz piritnih ogorkov

DK: 669.162 : 662.788

ASM/SLA: B 16 b

Bogdan Zalar

Pogoji odstranjevanja žvepla so za fizikalno poboljšane piritne ogorke v obliki bentonitnih peletov dosti ugodnejši kot za fizikalno in kemično poboljšane piritne ogorke v obliki klorirnih peletov. Pri prvih je optimalna utrjevalna temperatura (1200° C) višja od optimalne temperature, potrebne za zadovoljivo odžveplanje — 1150° C. Pri drugih se žveplo odstrani v zadovoljivi količini šele pri 1320° C. Razlika 120° C pomeni pri klorirnih peletih zato 10 % večjo porabo toplotne energije za proces utrjevanja ob istočasnem optimalnem odstranjevanju žvepla. Pri eni in drugi temperaturi ne nastopa poslabšanje fizikalnih lastnosti utrjenih peletov. To se pojavlja pri bentonitnih peletih v primeru pospešitve odstranjevanja žvepla v redukcijskih pogojih.

UVOD

V okviru dosedanjih študij in raziskav kompleksnega reševanja problema najoptimalnejšega načina izkoriščanja piritnih ogorkov¹ smo v pol-industrijskem merilu izdelali tudi utrjene t. i. bentonitne in t. i. klorirne pelete iz ogorkov, dobljenih s praženjem piritnih koncentratov iz SSSR. Bentonitni peleti predstavljajo produkt tehnološkega procesa poboljšanja fizikalnih lastnosti ogorkov, t. j. oblike, trdnosti, poroznosti, elektroprevodnosti itd. s praktično nespremenjeno kemijsko sestavo. Klorirni peleti pa predstavljajo produkt tehnološkega procesa poboljšanja fizikalnih in kemičnih lastnosti, kar pomeni, da je poleg dobljenih fizikalnih lastnosti vsebnost nekaterih neželeznih kovin znižana do optimalnih vrednosti.

1. Osnovne karakteristike bentonitnih in klorirnih pelet

Bentonitne pelete smo izdelali na industrijskem peletizacijskem krožniku z dodatkom 0,5 do 1,0 % bentonitnega veziva, kar je odvisno od zrnatosti ogorkov, oziroma od specifične površine. Utrjevanje zelenih peletov smo izvajali v industrijski rotacijski peči pri temperaturi nad 1150° C.

¹Obravnavana študija je del kompleksnega elaborata izdelanega s pomočjo sofinanciranja SBK za leto 1973/74 in zainteresiranih podjetij.

Bogdan Zalar je diplomirani inženir metalurgije in vodja ekstraktivnih raziskav za neželezne kovine

Trdnostne lastnosti pelet po utrjevanju v navadni atmosferi so bile več kot zadovoljive, medtem ko so se trdnosti pelet, utrjenih v redukcijski atmosferi, spreminjale z ozirom na stopnjo redukcije in so bile praviloma nižje. Kemična sestava je pri navadno utrjenih približno enaka, kot je sestava zelenih peletov, le SiO₂ se lahko dvigne za nekaj desetink procenta (vpliv bentonita). Pri redukcijskem utrjevanju se arzen zniža do 0,04 %. Fe₂O₃ se delno reducira do FeO (Fe₃O₄), kar je odvisno od stopnje redukcijskih pogojev. Vsebnost preostalega žvepla pa je predvsem odvisna od temperature pri utrjevalnih procesih, ki so izključno pogojene z zahtevanimi trdnostnimi lastnostmi, ki jih ti procesi morajo dati.

Pri izdelavi klorirnih pelet smo za vezilno sredstvo za peletizacijo uporabili CaCl₂ v obliki nasičene raztopine CaCl₂ · 6 H₂O. Istočasno je služil kot klorirno sredstvo za reakcije kloriranja še prisotnih neželeznih kovinskih oksidov v piritnih ogorkih. Dodatek veziva, preračunano na brezvodni CaCl₂, je znašal za obravnavane piritne ogorke okoli 10 %, kar je z ozirom na stehiometrijske odnose večkratni prebitek. Takšen prebitek, potreben za zadovoljivo stopnjo kloriranja neželeznih oksidov, je bil ugotovljen z odgovarjajočimi praktičnimi poskusi.

Utrjevanje klorirnih zelenih peletov smo izvajali v industrijski rotacijski peči, vendar v izključno oksidacijski atmosferi. Klorirno sredstvo CaCl₂ namreč le v oksidacijskih pogojih preide v elementarni Cl₂, ki ima edini zadovoljive termodinamične pogoje za reakcije tvorbe kovinskih kloridov in njegovih oksidov. Končni cilj takšnega klorirnega utrjevanja je prehlapevanje tako nastalih kloridov in s tem poboljšanje kemičnih lastnosti peletov. Vsebnosti bakra, cinka, svinca se znižajo v območje optimalnih vrednosti, razen arzena, kar pa je predmet posebne študijsko-raziskovalne obravnave. Žveplo se v omenjenih pogojih ni zadovoljivo znižalo.

V tabeli 1 so podane analize nekaterih elementov v obravnavanih utrjenih peletih, bistvenih za pričujočo obravnavo. Drugi elementi kot Sb, Sn, Cd, Mn, Ni, Co, Cr, ter P₂O₅ in TiO₂ so prisotni v mejah od 0,001 % do 0,025 %.

2. Izhodišča problema odžvepljanja

Ekonomika procesa proizvodnje žveplene kisline zahteva čim večji izkoristek žvepla iz piritnih koncentratov. Zato »dobri« piritni ogorki ne sme-

Tabela 1 — Kemijska analiza nekaterih elementov obravnavanih piritnih ogorkov in izdelanih peletov.

Vrednosti v %	Piritni ogorki	Bentonitni peleti	Klorirni peleti
FeO	0,85	1,11 (47,1)	1,07
Fe ₂ O ₃	76,50	81,90 (29,1)	83,70
Cu	0,42	0,51	0,09
Zn	0,92	0,95	0,13
Pb	0,02	0,02	0,0004
As	0,16	0,12 (0,04)	0,17
Ca	0,52	0,50	4,75
Mg	0,27	0,25	0,20
SiO ₂	4,55	4,95	4,54
Al (v Al ₂ O ₃)	0,28	0,37	0,35
S	1,00	0,1—0,5	0,2—0,8
Vlaga	16,00	—	—

* Podatki v oklepaju veljajo za utrjevanje v delno redukcijski atmosferi (kovinsko Fe prišteto v vsebnost FeO!)

jo vsebovati več žvepla kot 0,5 % do 0,8 %. Pri nas razpoložljivi ogorki ga imajo v povprečju 1,0 % do 1,2 % in je pri procesih poboljšanja ogorkov zato prisoten tudi problem odžveplanja. Odstranjevanje žvepla poteka v fazi utrjevanja zelenih peletov. Z ozirom na različne procesne pogoje utrjevanja pri bentonitnih in klorirnih peletih nastopajo tudi različni kemijski in termodinamični pogoji za reakcije odstranjevanja še prisotnega žvepla.

Za obojno vrsto pelet je torej problematika dvojna: doseči zadostno stopnjo odžveplanja ob istočasno doseženih optimalnih pogojih utrjevanja s ciljem dobiti dovolj trdne in še dovolj porozne pelete. K temu se pridružuje še ugotovitev tistih minimalnih tehnoloških zahtev, ki dajejo utrjene pelete zadovoljivih lastnosti ob maksimalni ekonomičnosti procesa.

3. Aplikacija teoretskih predpostavk na obravnavane vrste peletov

Žveplo se v bentonitnih in klorirnih peletih pretežno nahaja vezano v spojino kovinskih sulfidov, predvsem FeS, tudi delno FeS₂, ZnS, Cu₂S, PbS, itd. Ti so ostali v piritnih ogorkih po primarnem praženju piritnih koncentratov.

Vpogled v osnovne razloge za različno ponašanje reakcij odžveplanja pri njih in drugih peletih dobimo s proučitvijo kemizma odgovarjajočih reakcij in vrednosti njihovih prostih entalpij. Tako so reakcije desulfuracije kovinskih sulfidov s CaCl₂ in kisikom (MeS + CaCl₂ + 2 O₂ = MeCl₂ + CaSO₄) termodinamično primarne v odnosu na čisto oksidacijske reakcije desulfuracije kovinskih sulfidov samo s kisikom (MeS + 1,5 O₂ = MeO + SO₂). Čeprav vrednosti prostih entalpij obeh vrst

reakcij niso absolutno primerljive, so razlike med njimi posebej velike in smo tudi s poskusi dobili potrditev primarnosti reakcij desulfuracije s CaCl₂ in kisikom.

Te reakcije potekajo pri procesu utrjevanja klorirnih zelenih peletov, ki vsebujejo kot vezilno in klorirno sredstvo CaCl₂. Produkti reakcij so kovinski kloridi in CaSO₄. Vsebnost CaCl₂ v klorirnih peletih je ca 10 %, kar ni samo izraziti prebitok z ozirom na reakcije kloriranja prisotnih kovinskih oksidov in sulfidov (omenjeno v 2. poglavju), temveč je tudi prebitok z ozirom na vsebnost žvepla v ogorkih in na odgovarjajoče reakcije odžveplanja. Tako je tvorba celotne količine nastalega CaSO₄ določena z vsebnostjo žvepla v zelenih peletih. Stehiometrijski izračun daje ob predpostavkah, da je žvepla v ogorkih 1,0 % in da z ozirom na gornja teoretska izvajanja v celoti reagira, teoretsko možnost vsebnosti 4,25 % CaSO₄. Odžveplanje je torej pri klorirnih peletih v celoti odvisno od reakcij disociacije nastalega CaSO₄. V bentonitnih peletih je možnost tvorbe CaSO₄ v podrejenem odnosu proti oksidacijskim reakcijam kovinskih sulfidov, katerih produkti so kovinski oksidi in SO₂ plin.

Termični razkroj CaSO₄ poteka po znani močno endotermni reakciji (H = + 116,8 kcal):



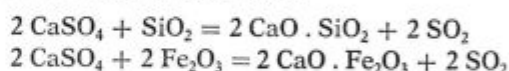
z odgovarjajočo ravnotežno konstanto

$$K = \frac{a^2_{(\text{CaO})} \cdot P^2_{(\text{SO}_2)} \cdot P_{(\text{O}_2)}}{a^2_{(\text{CaSO}_4)}}$$

Iz te enačbe ravnotežne konstante reakcije lahko povzamemo, da je hitrost reakcije disociacije odvisna od napetosti disociacije CaSO₄, od parcialnih tlakov produktov SO₂ in O₂ ter od stopnje aktivnosti CaO.

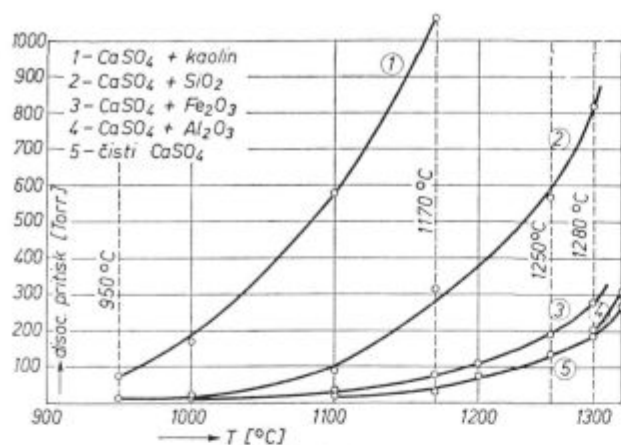
Napetost disociacije CaSO₄ je tudi pri relativno visokih temperaturah tako nizka (sl. 1), da obstaja malo verjetnosti za zadovoljivo stopnjo odžveplanja po reakciji disociacije.

Potek reakcije disociacije v desno lahko pospešimo z zniževanjem aktivnosti CaO preko tvorbe Ca-silikata, Ca-ferita, v našem primeru redkeje Ca-aluminata, z reakcijami:



To potrjuje slika 1, kjer posamezne krivulje nakazujejo naraščanje napetosti disociacije CaSO₄ ob prisotnosti SiO₂, Al₂O₃ in Fe₂O₃.

Zaradi možne aplikacije na obravnavani primer podajam iz literature na sliki 2 (3) primer stopnje odstranjevanja žvepla v čisti železni rudi (Itabira — 98 % Fe₂O₃, 8,7 % Al₂O₃ in 0,3 % SiO₂) z dodatkom 2,5 % piritnega žvepla in z dodanimi določenimi količinami CaO in SiO₂. Oksidacija samega piritnega žvepla poteka zelo hitro in je praktično

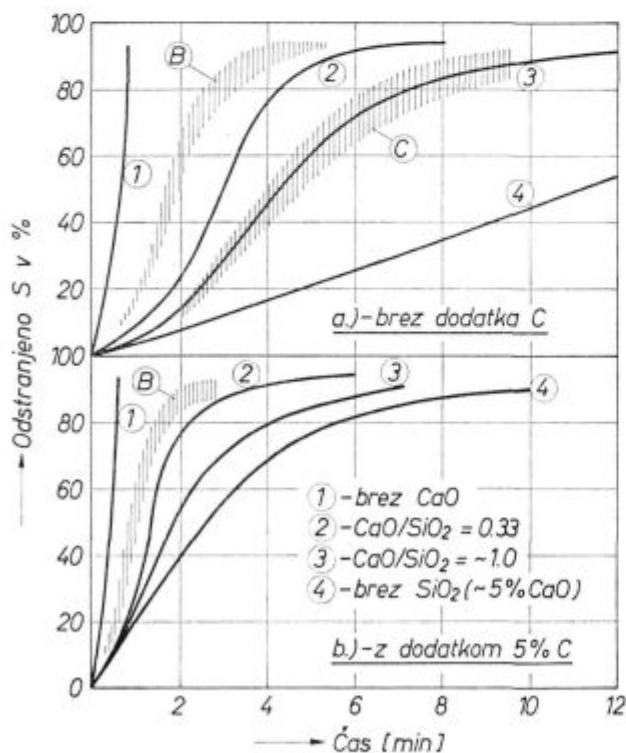


Slika 1

Disociacijski pritiski čistega CaSO_4 in CaSO_4 v prisotnosti SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 in kaolina v odvisnosti od temperature (po podatkih iz 2)

pri približno 1050°C (v času 1 do 1,5 minute — upoštevati pripombe o času ogrevanja na sliki 2!) odstranjeno že vse žveplo. Pri povečevanju razmerja CaO/SiO_2 postajajo krivulje položnejše in pri dodatku samega CaO totalno odžveplanje pri teh temperaturah praktično ni možno: razvijajoči SO_2 se veže s CaO v CaSO_4 .

Če v diagram slike 2a vrtamo področje, ki bi približno odgovarjalo sestavi piritnih ogorkov z razmerjem CaO/SiO_2 od 0,1—0,2 vidimo, da se



Slika 2

Odstranjanje S iz rude v odvisnosti od CaO/SiO_2 in C pri $T = 1200^\circ\text{C}$; čas ogrevanja od 800°C do 1200°C pri a = 3 min, pri b = 2 min (po podatkih iz 3). B = območje obravnavanih bentonitnih pelet ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,1 - 0,2$), C = območje obravnavanih klorirnih pelet ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,0 - 1,1$)

nahaja to področje nad krivuljo 2. To področje lahko približno odgovarja tudi bentonitnim zelenim peletom, saj tako dodatek 0,5 do 1,0 % kot sestava bentonita ne spremenita bistveno razmerja CaO/SiO_2 . Po analizi klorirnih zelenih peletov je vrednost razmerja CaO/SiO_2 od 1,0—1,1 in je področje odžveplanja v diagramu slika 2a pri njih v območju krivulje 3.

Tudi z znižanjem parcialnega tlaka p_{O_2} lahko pospešimo reakcije disociacije CaSO_4 . To lahko dosežemo do določene mere s prisotnostjo ogljika, ki nastali kisik veže v CO_2 . Pri tem je treba upoštevati dejstvo, da se pri znižanju p_{O_2} pod 10^{-5} at že pojavlja redukcija sulfata v sulfid, kar ponovno zmanjšuje stopnjo odžveplanja (2, 3). V diagramu na sliki 2b je prikazan vpliv dodanega grafitnega ogljika na pospešitev reakcije razkroja CaSO_4 : razmiki med posameznimi krivuljami se zožujejo in s tem dokazujejo potrebni manjši čas za določeno stopnjo odžveplanja pri temperaturi 1200°C . V istem diagramu je ponovno označeno področje, ki odgovarja bentonitnim peletom, kar pomeni, da lahko pri utrjevanju bentonitnih zelenih pelet pospešimo odžveplanje z dodatkom določenih količin kakršnegakoli reducenta. Tega načina pospešitve hitrosti desulfuracije si ne moremo dovoliti pri klorirnih peletih, ki zahtevajo pri utrjevanju izrazito oksidacijske pogoje.

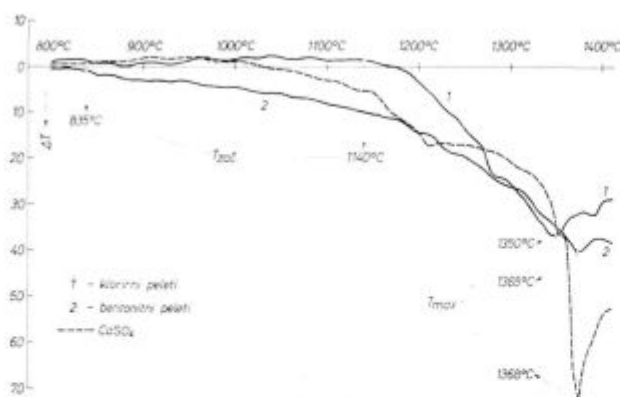
4. Rezultati praktičnih preizkusov

Realne možnosti aplikacije teoretskih predpostavk v prakso smo potrdili z več diferencialno termičnimi analizami, številnimi poskusi o vplivu temperature in časa na stopnjo odžveplanja, s poskusi odžveplanja v redukcijski atmosferi ter z nekaj poskusi o fizikalnem ponašanju pelet pri visokih temperaturah.

a) Diferencialno termična analiza

Izdelane DTA so bolj informativno kvalitativnega značaja in niso bile tako precizno izvajane, da bi jih mogli uporabiti tudi za kvantitativne določitve reakcij. Zaradi relativno visokih preiskovalnih temperatur smo uporabljali pečico pri Leitzovem talilnem mikroskopu (hitrost ogrevanja $10^\circ\text{C}/\text{min}$, posodica za skuske iz Ni-folije, primerjalna snov glinica, volumna preiskovane in primerjalne snovi enaka).

Oksidacijske reakcije odžveplanja iz prisotnih kovinskih sulfidov — pri čemer dobimo kovinske okside in SO_2 — so eksotermnega značaja. Začetek teh reakcij je odvisen od t. i. temperature vžiga posameznih sulfidov in je njih nadaljnji potek izključno difuzijsko kontroliran, oziroma odvisen samo od stopnje difuzije nastopajočih reaktantov in produktov. Temperature vžiga za posamezne nastopajoče kovinske sulfide so v območju od ca. 300°C do ca. 620°C . Ker za obravnavo razpravljanega problema te reakcije niso bistvene, podajamo na sliki 3 diferenčne temperature le od 800°C naprej, kar pomeni, da smo registrirali predvsem



Slika 3

Kvalitativno informativne krivulje DTA za čisti CaSO_4 in obe vrsti obravnavanih zelenih peletov

endotermne reakcije razkroja CaSO_4 , oziroma procese dokončnega odstranjevanja žvepla.

Krivulje DTA za posamezne preiskovane materiale so izdelane na osnovi paralelnih analiz. T_{max} za razkroj CaSO_4 je pri 1368°C . Maksimalna odklona krivulj za bentonitne (1365°C) in za klorirne pelete (1350°C) lahko smatramo za maksimalno stopnjo reakcije CaSO_4 , nahajajočega se v obeh vrstah peletov. Razlika med T_{max} pri obeh ni toliko značilna (lahko je tudi nastala zaradi manj preciznega dela) kolikor $T_{\text{zač}}$ — temperatura začetka razkroja CaSO_4 . Pri bentonitnih peletih je začetek endotermnega efekta pri 835°C , pri klorirnih šele pri 1140°C . To pomeni, da je možnost začetka razkroja CaSO_4 v bentonitnih peletih že pri precej nižjih temperaturah, čemur je vzrok že omenjeno nizko razmerje CaO/SiO_2 . Pri klorirnih peletih se zaradi večje vrednosti tega razmerja začetek pomakne v območje višjih temperatur. Odstranjevanje žvepla se pri njih pravzaprav šele začne, medtem ko je pri bentonitnih peletih pri temperaturah del žvepla že odstranjen po reakcijah oksidacije sulfidov, kakor tudi že del žvepla, kolikor ga je bilo vezano v CaSO_4 .

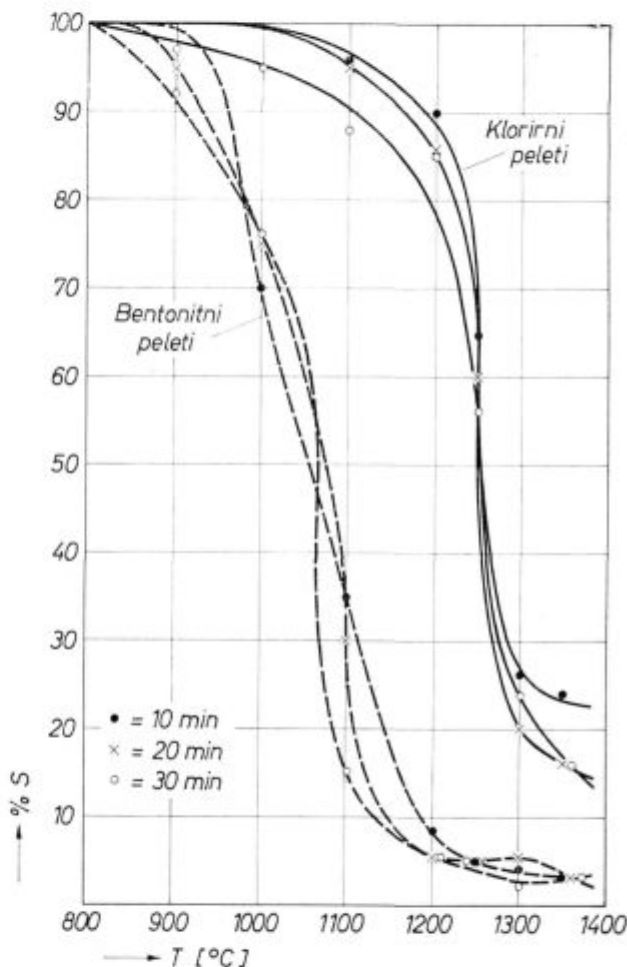
b) Vpliv temperature in časa procesa

Odgovarjajoče poskuse smo delali v horizontalni cevni silitni peči z možno temperaturno regulacijo in z maksimalno možnimi temperaturami 1400°C in več. Pri vstavljanju vzorcev nismo eliminirali nastalega padca temperature s ponovnim ogrevanjem v N_2 -atmosferi do zahtevane začetne poskusne temperature. Takšen odstop od preciznosti raziskovalnega dela (ki smo ga pa točno kvalitativno analizirali) smo smatrali za dopusten, saj teoretske zakonitosti jasno nakazujejo možnosti različnih stopenj odžveplanja za te in za druge vrste peletov, mi pa smo imeli namen dobiti le grobo oceno te razlike, ki bi bila predvsem praktičnega pomena pri določevanju proizvodnih normativov.

Slika 4 potrjuje teoretske predpostavke in jim daje praktično-aplikativno vrednost. Pri klorirnih peletih začne intenzivno dokončno odžveplanje za

približno 260°C kasneje — približno pri 1220°C — kot pri bentonitnih. Tako je n. pr. potrebna za 80 % stopnjo odžveplanja pri bentonitnih peletih temperatura žganja 1150°C , pri klorirnih pa ca. 1320°C . Razlika z ozirom na optimalno odstranjevanje žvepla znaša torej ca. 170°C .

Čas vzdrževanja zelenih peletov pri ugotovljenih optimalnih temperaturah žganja, kot je razvidno iz naslednje slike 5, ni bistvena funkcija stopnje odžveplanja. Isto velja tudi za nižje temperature. Dolžina časa nad deset minut minimalno vpliva na intenziviranje odžveplanja.

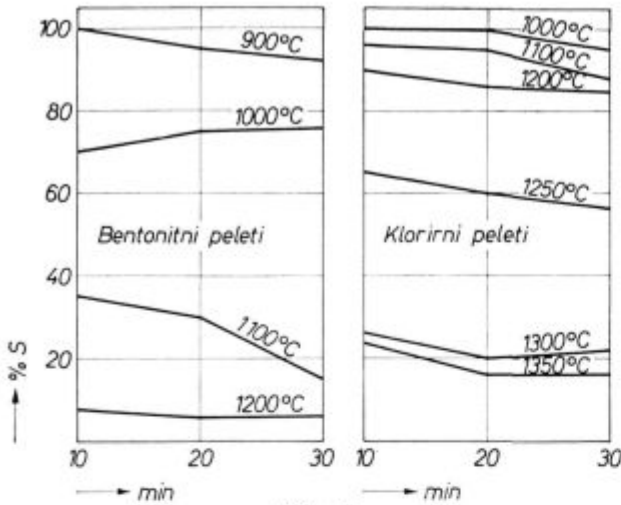


Slika 4

Stopnja dokončnega odžveplanja (nad 800°C) v odvisnosti od temperature pri določenih časih za bentonitne in klorirne pelete

c) Vpliv dodatka ogljika

Bentonitnim zelenim peletom smo primešali 5 %, oziroma 10 % zdrobljenega oglja. Poskuse žganja smo delali v horizontalni cevni silitni peči, odprti na obeh straneh in brez prisiljenega pretoka plinskih produktov reakcije. Odžveplanje je potekalo torej v t. i. »lastni atmosferi«. Čas trajanja enega poskusa je bil 20 minut. Dobljeni rezultati so povzeti na sliki 6.

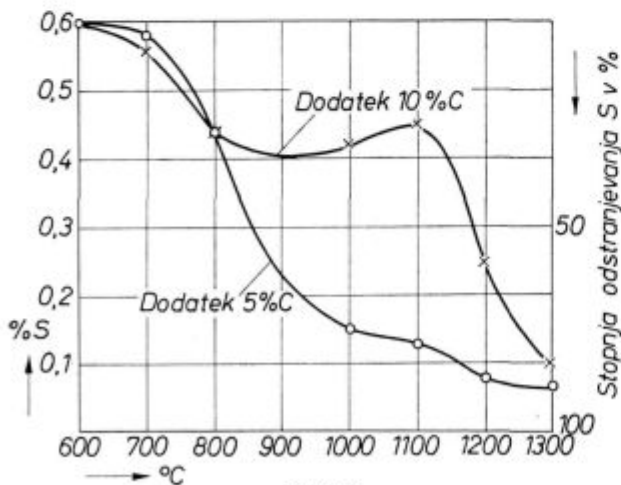


Slika 5

Stopnja odžveplanja v odvisnosti od časa pri določenih temperaturah za bentonitne in klorirne pelete

Pri dodatku 5 % oglja je premaknjen začetek odstranjevanja žvepla za ca. 150°C nižje od ugotovljene začetne temperature razkroja CaSO_4 pri bentonitnih peletih (DTA analiza — sl. 3). Iz slike 4 je razviden praktični začetek dokončnega odstranjevanja žvepla v temperaturnem območju 850°C do 900°C , pri 5 % dodatku oglja pa je začetek v območju 600°C do 750°C . Pri dodatku oglja 10 % je verjetno v uporabljenih pogojih izvajanja poskusov atmosfera v reakcijskem prostoru že preveč redukcijska za sicer ugodne termodinamične pogoje reakcije CaSO_4 pri nižjih dodatkih oglja.

Proces delne redukcije peletov, ki v takšnih pogojih nastopa, lahko do določene mere vpliva na začetne pojave rahljanja peletov. Ugotovili smo znatnejši padec trdnosti lastnosti, od povprečne trdnosti utrjenih peletov 140 kg/pelet na ca. 50 kg/pelet. Dalje smo tudi ugotovili, da so zeleni peleti z vmešanim reducentom občutljivejši na ob-



Slika 6

Stopnja odžveplanja v bentonitnih peletih v odvisnosti od temperature pri času 20 minut in pri dodatkih 5 %, oz. 10 % oglja

stojnost pri povišanih temperaturah in predvsem pri istočasni nastopajoči mehanski obremenitvah. To pomeni, da ostaja pri takšnem načinu pospeševanja odstranjevanja žvepla odprto vprašanje fizikalnih lastnosti pelet. Ta problematika poslabšanja fizikalnih lastnosti je enaka problematiki pri predredukcijskih, oziroma redukcijskih procesih kakršnihkoli pelet iz železovnih rudnih materialov.

d) Preiskave fizikalnih lastnosti pri visokih temperaturah

Temperaturni pogoji pri procesu utrjevanja dajo zelenim peletom zahtevane fizikalne lastnosti, predvsem zadovoljivo trdnost. Eksperimentalno so ugotovljene in s polindustrijskimi poskusi potrjene optimalne temperature 1200°C , pri katerih imajo dobljene trdnosti vrednosti od minimalno 90 kg/pelet do ca. 180 kg/pelet. To temperaturo smatramo tudi za minimalno potrebno pri procesu utrjevanja. Zgornje temperature procesa pa so omejene z začetkom ponovnega poslabšanja fizikalnih lastnosti, tj. zniževanje poroznosti, z začetkom mehčanja ali raztaljevanja. Maksimalno ali vsaj optimalno odžveplanje moramo torej doseči v teh temperaturnih mejah.

Ponašanje peletov pri visokih temperaturah smo raziskovali v silitni peči in z Leitzovim talilnim mikroskopom. Stopnja naraščanja temperature pri tem je bila $600^{\circ}/\text{h}$. Predvsem smo raziskovali pogoje za začetek raztaljevanja, istočasno pa tudi volumensko spremembo peletov.

V silitni peči smo ugotovili, da se začenjajo robovi rahlo deformirati šele pri 1430°C . Preiskave s talilnim mikroskopom pa so pokazale, da ostanejo peleti do 1420°C skoraj brez sprememb. Povečanje volumna je znašalo od sobne temperature do 1420°C le ca. 2 %.

5. Povzetki študije in poskusov

Z opisanimi teoretskimi zakonitostmi in narejenimi poskusi lahko povzamemo sklepe, ki so za odžveplanje pri praktični proizvodnji bistvenega pomena:

a) Optimalna temperatura procesa utrjevanja zelenih peletov je z ozirom na zadovoljive fizikalne lastnosti 1200°C .

b) Pri utrjevanju bentonitnih zelenih peletov je temperatura 1200°C zadostna tudi za maksimalno stopnjo odžveplanja, oziroma je celo za približno 50°C višja od optimalne 1150°C .

c) Maksimalno stopnjo odžveplanja pri klorirnih peletih dosežemo pri temperaturi 1320°C , ki je za 120°C višja od optimalnih utrjevalnih temperatur.

d) Z ozirom na višje potrebne temperature pri klorirnih peletih za ca. 120°C bi se moralo predvidoma porabiti ca. 30.000 kcal/t toplotne energije za proces utrjevanja več kot za enak proces pri

bentonitnih peletih (pri izračunu smo za utrjene pelete privzeli specifično toploto 0,24 kcal/kg °C, kar odgovarja območju specifičnih toplot različnih železovih sintranih materialov). V literaturi se navaja za procese utrjevanja poraba od 250.000 do 400.000 kcal/t. Z ozirom na ta podatek pomeni za klorirne pelete za utrjevanje in istočasno optimalno odžveplanje ca. 10 % povečanje porabe toplotne energije.

e) Optimalne temperature utrjevanja in istočasno optimalnega odžveplanja tako za bentonitne kot klorirne pelete ne dosežajo vrednosti, pri katerih bi se začeli peleti intenzivneje mehčati ali nataljevati.

f) Pri bentonitnih peletih lahko odžveplanje pospešimo z dodatkom ogljika do ca. 5 % v obliki najbolj odgovarjajočega reducenta. Takšen dodatek vpliva tudi na določeno nižjo stopnjo predre-

dukcije, kar je za nadaljnjo uporabo pelet lahko pozitiven moment. Pri tem pa nastaja problem ohranitve zadovoljivih fizikalnih lastnosti peletov.

Literatura

1. Orlovcev, Teslickaja, Teoretske osnove visokotemperaturnega klorirnega praženja, Cvetnie metally, 2, 1967
2. K. Smrček, Odsirovani pelet z hyzovych vypražku behem vytvrvovani, Hutnicke listy, 2, 1964
3. V. Giedroyc, Removal of sulphur during Iron, Ore Sintering, J. of the Iron and Steel Institute, 6, 1955
4. F. Ball, G. Buttler, Some studies of desulphurization during pellet firing, Iron and Steel, 2, 1969
5. Kopirin, Borc, O celesoobraznosti ispolzovanie oželeznennoi izvestii dlja ofljusovania železorumnih okatišei, Izv. Ak. Nauk SSSR, Metally, 1, 1972
6. Hohlov, Vigoranie seri pri obžige ofljusovanih okatišei, Stall, 7, 1962
7. Borc, Rusakov, Vlijanije oksii železa na processi razloženiia sulfatov kalcija i magnija pri obžige ofljusovanih okatišei, Izv. Ak. Nauk SSSR, Metally, 1, 1970

ZUSAMMENFASSUNG

Eine applikative Studie der Entschwefelungsgesetzmäßigkeiten bei den Verfestigungsprozessen der grünen Pellets an bentonitischen und chlorierten Pellets aus Schwefelkiesabbrand war ausgearbeitet. Theoretische Studien, entsprechende laboratorische und halbindustrielle Versuche ergaben genügend klare Ergebnisse für die applikative Anwendung in der praktischen Produktion.

Für die beiden Sorten der Pellets ist die optimale Verfestigungstemperatur 1200° C. Die erreichte Festigkeit liegt in den Grenzen von 90 kg/Pellet bis 180 kg/Pellet.

Bei dem Verfestigungsprozess der bentonitischen grünen Pellets ist die Temperatur 1000° C genügend auch für die maximale Entschwefelung bzw. diese ist sogar um 50° C höher von der optimalen die bei 1150° C liegt.

Bei den chlorierten Pellets übergeht praktisch der gesamte Schwefel in die Verbindung CaSO₄, weshalb auch die optimale Entschwefelungstemperatur 1320° C um 120° C von der Verfestigungstemperatur höher ist.

Für den Verfestigungsprozess und gleichzeitige Entschwefelung der chlorierten Pellets ist ein Mehraufwand von 30.000 kcal/t an Wärmeenergie im Vergleich zu den bentonitischen Pellets notwendig.

Der Einfluss des Verhältnisses CaO/SiO₂ auf die Intensität der Entschwefelung bei beiden sorten der Pellets ist festgestellt und praktisch appliziert worden.

Bei den bentonitischen Pellets kann die Entschwefelung mit einem Zusatz von ca. 5% Kohlenstoff in Form eines geeigneten Reduzenten beschleunigt werden. Der Anfang der Entschwefelung an CaSO₄ gebundenen Schwefels ist um 150° C niedriger von der sonst festgestellten Anfangstemperatur für die Zersetzung von CaSO₄ bei den bentonitischen Pellets (835° C). Der erwähnte Zusatz des Reduzenten beeinflusst auch einen bestimmten niedrigen Vorreduktionsgrad. Die Beinhaltung der zufriedenstellenden physikalischen Eigenschaften der verfestigten Pellets wird dabei problematisch. Die Festigkeitseigenschaften werden in der Regel niedriger, im behandelten Falle um ca. 50 kg/Pellet.

Die optimalen Temperaturen für die Verfestigung und gleich zeitige optimale Entschwefelung für die bentonitischen und chloritischen Elemente erreichen nicht diejenigen Werte, bei welchen die Pellets intensiver aufweichen oder aufschmelzen würden. Bis zu 1420° C ist keine Deformation des Pelletrandes zu beobachten. Die Volumenvergrößerung des Pellets bis zu dieser Temperatur beträgt nur ca. 2 %.

SUMMARY

The study was made with pellets of pyrite calcine binded with bentonite and chloride. The theoretical analysis and the corresponding laboratory and pilot plant experiments gave enough clear results for the application in commercial production.

Optimal temperature for hardening of both pellets is 1200° C. The achieved strengths are 90 to 180 kp/pellet.

In hardening of bentonite green pellets the temperature 1200° C is sufficient high also for maximum desulphurisation. Actually it is even for about 50° C higher than necessary.

In the chloride pellets the whole sulphur practically changes to CaSO₄ and therefore the optimal desulphurisation temperature is 1320° C which is about 120° C higher than the optimal hardening temperature.

Comparing chloride and bentonite pellets the consumption of energy for hardening and simultaneous optimal desulphurisation is for about 30,000 kcal/t higher with chloride pellets.

Determined and applied was the ratio CaO/SiO₂ in both pellets influencing the intensity of desulphurisation.

In bentonite pellets the desulphurisation can be speeded up by addition of about 5% carbon in form of the most suitable reducing agent. Beginning of the desulphurisation if sulphur is bound to CaSO₄ is for 150° C lower than the beginning of CaSO₄ decomposition in bentonite pellets (835° C). The mentioned addition of the reducing agent commences also certain degree of prereluction. But preservation of satisfactory physical properties of hardened pellets appears to be problem in this case. The strength is reduced, in the treated case even to about 50 kp/pellet.

Optimal temperatures of hardening and simultaneous optimal desulphurisation for both pellets are not so high that the pellets would begin to soften or melt in a greater extent. Up to 1420° C no deformation of pellet edges was observed. Volume increase up to this temperature was only about 2 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализируется применени закономерности десульфурации процесса окомкования сырых бентонитных и хлоридных окатышей изготовленных из пиритных огарков. Теоретическое изучение и соответствующие лабораторные и полупромышленные опыты дали довольно ясные данные для возможности применения этой закономерности в промышленном производстве. Полученные данные показали, что оптимальная температура процесса окомкования обоих сортов окатышей 1200°, а прочность окатышей при нагрузке — 90 до 180 кг/окатыш. При процессе окомкования бентонитных окатышей темп-ра 1200° вполне удовлетворяет достигнуто максимальной степени десульфурации; эта темп-ра даже прибл. на 50° выше оптимальной т. е. 1150° Ц. При хлоридных окатышей почти вся сера практически переходит в соединение CaSO₄. Главная причина этого в том, что оптимальная темп-ра десульфурации 1320°, т. е. на 120° выше оптимальной темп-ры окомкования. В сравнении с бентонитными, хлоридные окатышы при процессе окомкования, и одновременно с десульфурации при оптимальной темп-ре, требуют прибл. 30.000 ккал/т больше тепловой энергии. Определен, и практически применимо влияние отношения

CaO/SiO₂ на интенсивность процесса десульфурации обоих сортов окатышей.

Десульфурацию бентонитных окатышей можно ускорить с добавкой 5 % углерода в форме наиболее подходящего редуцента. Начало удаления серы соединённой в форме CaSO₄ прибл. за 150° ниже от начала разложения CaSO₄ при бентонитных кокатышах (835°). Восстановительное средство влияет также на определённую более низкую степень предварительной редукции. При этом наступает вопрос возможности охранить физические качества окомкованных окатышей. По правилу, по упомянутому способу, прочность окатышей несколько меньше, уменьшение представляет прибл. 50 кг/окатыш.

Оптимальная темп-ра окомкования с одновременно оптимальной темп-ры десульфурации при бентонитных а также и хлоридных окатышах не превышает темп-ры при которой бы могло наступить деформация кромок окатышей, это не обнаружено до темп-ры 1420°. Увеличение объёма окатышей при этой темп-ры прибл. всего 2 %.