

Pomen in možnosti neposredne redukcije »zelenih« peletov

DK: 669.046.464
ASM/SLA: D 8 j, 6-67

Nijaz Smajić

Izvedeni laboratorijski poskusi redukcije »zelenih« peletov potrjujejo, da na ta način lahko izdelamo dobro reducirane pelete zadostne trdnosti, ki so primerni tako za elektro-oblačno jeklarsko peč kot za plavž. Optimalni postopek sestavljajo tri faze:

1. Hitro segrevanje do 700° C
 2. Redukcija med 700—1000°, oz. pri 1000° C — 60 minut
 3. Sintranje pri 1200—1300° C približno 20—40 minut,
- pri katerem se med sveže reduciranimi Fe delci tvori trdna kovinska vez Fe-Fe.

Sintranje oksidnih zrn je škodljivo in ga zato moramo preprečiti. Vezava s tekočo fazo je prav tako škodljiva, ker povzroča slabšo trdnost in v primeru fajalita slabšo reductivnost. Mehanizem tvorbe kovinske vezi Fe-Fe je difuzijskega tipa.

1. UVOD

Stalni napori metalurgov, usmerjeni na znižanje specifične porabe dragega in deficitarnega koksa ter na povečanje storilnosti plavžev, so privedli do spektakularnih rezultatov. Za končni uspeh sta bila odločilnega pomena predvsem dva ukrepa, in sicer prehod s klasiranega rudnega vsipa na aglomerat (sinter, oz. pelete) in obogatitve rudnega vsipa, tj. povečanje vsebnosti Fe v vsipu do skrajnih možnosti. Prednosti uporabe aglomerata so danes nesporne in tudi dilema sinter ali peleti praktično ne obstaja več. V ZDA so že od samega začetka dajali prednost peletom, medtem ko so v Evropi mnenja že dalj časa deljena, čeprav se v zadnjem času večina čedalje bolj odloča v prid peletov. V primerjavi s sintrom

imajo peleti namreč veliko bolj enakomerno kemično sestavo in zrnatost — dve bistveni prednosti, ki sta odločilnega pomena za bolj enakomerno in bolj tekoče obratovanje plavža in s tem seveda za večjo storilnost. Zaradi večje poroznosti sintra je bila večina mnenja, da je sinter bolj reductiven od peletov, vendar so že poskusi K. Meyerja¹ leta 1962 pokazali, da je sinter dejansko manj reductiven kot peleti, predvsem zaradi vsebnosti težko reductivnega FeO in fajalita. Z ozirom, da je trdnost tako sintra kot peletov v največji merni določena s količino tekoče faze (tj. z vsebnostjo SiO₂, ki z Fe oksidi tvori razmeroma lahko taljive silikate), je skrajna meja obogatitve Fe koncentrata določena z zahtevo, da koncentrat vsebuje vsaj 3—4 % SiO₂, kar še omogoča doseg zadostne trdnosti izdelanih peletov, oz. sintra. S tem so bile dosežene skrajne meje oplemenitnje plavžnega vsipa, vendar je bilo to mnenje kmalu zavrženo. Jasno je namreč, da lahko kisik smatramo kot jalovino in je torej možno nadaljnje oplemenitenje s predredukcijo. Teoretičnim analizam vpliva predreduciranih peletov na obratovanje plavža, opravljene so bile leta 1965 na IRSID², so kmalu sledili prvi poskusi^{3,4} v industrijskem merilu. Tako so z uporabo SL peletov⁴ (89,5 % Fe in 3,95 % SiO₂) dosegli povečanje kapacitete plavža za 75,1 % ob istovrstnem znižanju specifične porabe koksa za 46,6 %. Tako spektakularni rezultati dokazujejo, da je uvedba predreduciranega vsipa najbolj učinkovit izmed vseh dosedanjih ukrepov za izboljšanje učinkovitosti plavža⁵. Na ta način smo se približali skrajni meji oplemenitnje rudnega vsipa. Ker je trdnost predreduciranih peletov odvisna od vsebnosti tekoče silikatne faze, tj. vsebnosti SiO₂, tako kot v primeru klasičnih nereduciranih peletov, oz. sintra, to mejo lahko premaknemo navzgor le v primeru, če se pokaže, da je možno izdelati predreducirane pelete zadostne trdnosti brez SiO₂. Vezavo s tekočo fazo je morda možno nadomestiti z oksidno

Nijaz Smajić je doktor tehniških znanosti ter samostojni raziskovalec na Metalurškem inštitutu v Ljubljani

ali kovinsko vezavo, ki nastane med sintranjem oksidnih, oz. kovinskih delcev. Zato smo skušali odgovoriti na danes izredno aktualno vprašanje: ali je možno izdelati predreducirane pelete zadostne trdnosti brez SiO_2 , in sicer z neposredno redukcijo »zelenih« peletov, in kakšen je mehanizem vezave v tem primeru?

2. MEHANIZEM VEZAVE IN TRDNOST PELETOV

Potek sintranja rudnih delcev in mehanizem vezave, ki pri tem nastopa, najlažje raziskujemo na peletih. Porušna trdnost peletov namreč neposredno odraža trdnost in število nastalih vezi med posameznimi rudnimi ali kovinskimi delci. Teoretično imamo dva osnovna tipa vezave, in sicer:

1. vezavo s trdno fazo in
2. vezavo s tekočo fazo.

Pri sintranju na sinternih napravah kakor tudi pri toplotnem utrjevanju peletov pod vplivom razmeroma visoke temperature poteka fizikalno-kemični proces, ki ga imenujemo sintranje.

Teoretično, sintranje lahko definiramo kot proces, pri katerem se prah, sestavljen iz drobnih kristalnih zrn, transformira v en sam veliki monokristal.

Nujen predpogoj za sintranje dveh rudnih delcev je medsebojni kontakt, tj. stična površina. Osnovna gibalna sila sintranja je zraščanje posameznih zrn in krčenje por, kar zmanjšuje celotno površino in s tem tudi celotno površinsko energijo. Pod vplivom površinske napetosti se pri višji temperaturi, ko oslabijo medatomne privlačne sile, začne gibanje atomov, oz. ionov v kristalni mreži. Gibanje, pri katerem je premik večji od medatomne razdalje, imenujemo difuzija. V splošnem imamo štiri različne možnosti gibanja atomov.

1. Gibanje atomov v mejah medatomnih razdalj

V to skupino sodijo rekristalizacija, deformacija kristalne mreže ter naraščanje kali oz., rast kristalnih zrn.

2. Difuzija

Difundirajo lahko lastni atomi, npr. v kristalni mreži monokomponentnega sistema (npr. čista kovina), kjer je kristalna mreža sestavljena od atomov iste vrste. To je t. im. samodifuzija. Difuzija lahko poteka v notranjosti kristala, po notranjih površinah oz., kristalnih mejah ter po prosti zunanji površini.

3. Plastični tok materiala

Ta vrsta gibanja nastopa pri zadosti veliki mehanski napetosti, ko se ustvarjajo različni defekti kristalne mreže, ki so zaradi nakopičene in lokalizirane energije zelo ugodni za nastanek kristalnih kali. Pri tej vrsti gibanja se relativna lega posameznih atomov, oz. ionov znotraj gibajoče se snovi ne spreminja.

4. Viskozni tok imenujemo gibanje večjih skupin atomov, znotraj katerih se spreminja tudi relativna lega posameznih atomov. Viskozni tok je tipičen za tekočine ter za nekristalinske trdne snovi v steklastem stanju.

Vezava s tekočo fazo nastopa kot posledica viskoznega toka žilindrine faze, vezava s trdno fazo pa predvsem kot posledica difuzije in rekristalizacije.

Z ozirom, da pri sintranju mehanskih napetosti praktično ni, lahko računamo le na tri možne mehanizme, tako da imamo le tri osnovne teorije sintranja:

1. Difuzijska teorija
2. Rekristalizacijska teorija
3. Viskozna teorija

Potemtakem imamo le dve možni vezavi, tj. vezavo s trdno fazo, pri kateri je mehanizem vezave rekristalizacijskega ali/in difuzijskega tipa, ter vezavo s tekočo fazo, kar ustreza viskoznemu toku materiala.

2.1. Rekristalizacijski mehanizem vezave

Po rekristalizacijski teoriji⁶ je osnovni vzrok trdne vezave pri sintranju rekristalizacija. Teorija predpostavlja, da so najbolj ugodni pogoji za nastanek kali na kontaktnih površinah posameznih delcev. Pri tem je bistvenega pomena koncentracija remanentnih elastičnih napetosti v točkah dotika kristalnih zrn, kar pride do izraza posebno pri briketiranju. Kali nastanejo na razmeroma nizki temperaturi, približno pri 300°K , tj. že na sobni temperaturi. Ker je gibljivost atomov pri tako nizkih temperaturah zelo omejena, nastale kali naraščajo šele pri višjih temperaturah, ko se začne rekristalizacija. Pri nižjih temperaturah prevladuje površinska difuzija in zato kali v začetku naraščajo predvsem v smeri tangencialno na kontaktno površino. Šele pri višjih temperaturah, ko se začne volumska difuzija, se kali razraščajo v notranjost zrn. Po tem mehanizmu je velikost rekristaliziranih zrn odvisna od velikosti prašnih delcev, saj je število kali odvisno od velikosti prašnih zrn.

Čim večja bodo zrna prahu, tem manjše bo število kali in toliko večja bodo torej rekristalizirana zrna. Čim bolj neenakomerna je velikost zrn in čim manjša so prašna zrna, tem večje je število kali, oz. število nastalih trdnih vezi na mestih kontakta.

Zanimivo je, da je zelena trdnost peletov večja pri fino zrnatih koncentratih, kar se torej ujema s predvidevanji rekristalizacijske teorije. Prav tako je trdnost utrjenih peletov odvisna od zrnatosti mešanice za peletiziranje. Znana raziskovalca Tigershioeld⁷ in Joseph⁸, ki sta utemeljila teoretske osnove peletizacije, sta zagovarjala stališče, da je trdnost utrjenih peletov posledica t. im. nastanka »oksidnih« vezi, tj. posledica oksidacije magnetita v hematit in spremljajoče rekristalizacije. Trdnost »zelenih« peletov pa Tigershioeld in Ilmoni⁹ pravilno pripisujeta kapilarnim silam

v porah. V novejšem času pa posebno ruski raziskovalci (Jusfin^{10,11,12}, Njekrasov¹³, in dr.) ugovarjajo, češ da dejansko ni odvisnosti med rekristalizacijo in stopnjo oksidacije ter porušno trdnostjo peletov. Po njihovem mnenju je odločilnega pomena za trdnost peletov vezava s tekočo fazo, tj. z nastalo žlindro, ki se strdi in tako poveže rudne delce v kompaktno maso, kar pomeni, da je operativen viskozni mehanizem vezave. Nesporno je, da je viskozni mehanizem vezave in torej vezava s tekočo fazo odločilna za trdnost sintra, kjer so temperature sintranja višje, vsebnost SiO₂ in drugih mineralnih komponent jalovine večja kot pri peletih, ki jih običajno izdelujemo iz zelo bogatih Fe koncentratov. Pri peletih pa so pogoji drugačni in zato tudi še danes ni jasno, če prevladuje rekristalizacijski ali viskozni mehanizem vezave.

2.2. Viskozni mehanizem vezave

Viskozni mehanizem vezave je omejen samo na sisteme, v katerih nastopa tekoča faza. Hitrost viskozne toka je premo sorazmerna z velikostjo mehanske napetosti pri konstantni temperaturi. Potrebno napetost imamo pri sintranju v obliki površinske napetosti in je na ta način tendenca k znižanju površinske napetosti sistema gibalna sila sintranja. Bistvena razlika med viskoznim in difuzijskim mehanizmom je torej le v tem, da je v slednjem gibalna sila reakcije gradient koncentracije, torej razlika v kemični sestavi, v primeru monokomponentnega sistema pa gre za gradient koncentracije točkastih defektov kristalne mreže, oz. praznin v kristalni mreži.

Najprej se na kontaktnih površinah posameznih zrn ustvarijo t. im. »zvari« med sosednimi zrni. »Zvari« počasi naraščajo, pore med posameznimi delci se zaradi tega krčijo in sferoidizirajo, kar znižuje površinsko energijo sistema. Po Frenkelu¹⁵ viskozni mehanizem deluje lahko tudi pri kristalnih snoveh in ne le pri nekristalnih steklastih materijah. Pogoj za to pa je zadosti visoka temperatura. To pomeni, da viskozna vez lahko nastane tudi pri sintranju čistih kovin, npr. pri sintranju sveže reduciranih delcev železa. Shaler¹⁴ je eksperimentalno dokazal to predpostavko s poskusi sintranja sferičnih Cu zrn. Po viskozni teoriji polmer »zvara« pri izotermnem sintranju sferičnih zrn polmera r narašča s časom t in površinsko napetostjo, medtem ko ima viskoznost zaviralni učinek na hitrost sintranja. Izpeljana je tudi teoretska odvisnost v obliki:

$$x^2 = \frac{3 r \gamma t}{2 \eta} \quad (1)$$

Pri tem je:

- x — polmer »zvara«
- r — radij zrna
- γ — površinska napetost
- t — čas sintranja in
- η — koeficient viskoznosti staljene, oz. testaste faze.

Za izotermno sintranje velja torej zgornja enačba, v kateri lahko konstantne faktorje združimo v konstanto K_1 in tako enačba (1) dobi obliko:

$$x^2 = K_1 t \quad (2)$$

oziroma:

$$x = K_2 \cdot t^{1/2} \quad (3)$$

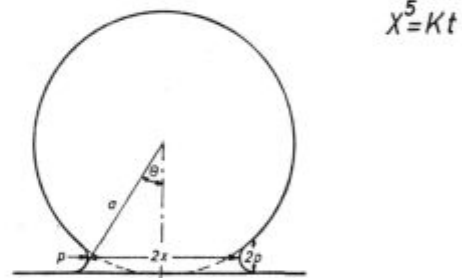
2.3. Difuzijski mehanizem vezave

Kuczynski¹⁶ je najprej teoretično obdelal različne mehanizme vezave in je uspel izpeljati teoretično enačbo za difuzijski mehanizem.

Za volumsko difuzijo avtor navaja, da pri izotermnem sintranju velja enačba:

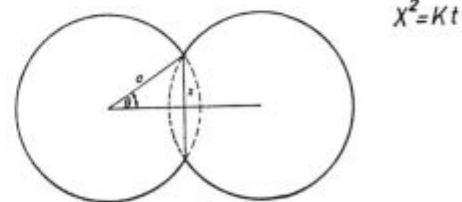
$$x^5 = K \cdot t \quad (4)$$

Konstanta K zajema konstantne faktorje, kot so medatomna razdalja v kristalni mreži, atomni volumen, koeficient difuzije D , površinska napetost, Boltzmannova konstanta in absolutna temperatura T . Za različne temperature so tudi vrednosti konstante K različne, eksponent pa se ne spreminja in je odvisen le od vrste difuzije, tj. za volumsko difuzijo ima vrednost 5 in za površinsko difuzijo vrednost 7.



Slika 1

Model difuzijske teorije sintranja



Slika 2

Model viskozne teorije sintranja

Avtor je eksperimentalno dokazal¹⁶, da je mehanizem vezave pri sintranju Cu žic difuzijskega tipa. Na osnovi tega avtor sklepa, da je v monokomponentnih sistemih (čiste kovine) mehanizem vezave brez dvoma difuzijske narave in je potemtakem odločilnega pomena samodifuzija. Zaradi površinskih napetosti se po tej teoriji neposredno pod konveksno površino vzpostavi primanjkljaj, pod konkavno površino pa prebitek praznin v kristalni mreži. Kot posledica tako nastalih razlik

v koncentraciji napak kristalne mreže nastopa samodifuzija.

Na sl. 1 vidimo model difuzijske teorije in na sl. 2 Frenklov model viskozne teorije sintranja.

2.4. Vloga in pomen tekoče faze

Vezava s tekočo fazo, ki po ohladitvi otrdi v steklasto maso, ki trdno povezuje rudne delce, ima pri sintranju in tudi pri toplotnem utrjevanju peletov brez dvoma posebno velik pomen. Vloga tekoče faze je bistveno večja pri sintru kot pri peletih z ozirom na to, da sintrna mešanica vsebuje več jalovih komponent. Sinter vsebuje tudi FeO, ki s CaO in SiO₂ tvori lahko taljive spojine, kot so Ca-feriti in Fe silikati. Fajalit 2FeO · SiO₂ se tali že pod 1200° C in je v kislih rudah brez dvoma prvotno nastala tekoča faza sestavljena predvsem iz fajalita. Izmed Ca-feritov, ki nastopajo pri bazičnih mešanicah in lokalno pri samohodnih sintrih, ima najnižje tališče monokalcijev ferit, ki se tali že pri 1190°.

Na sliki 3 vidimo vse možne Ca-ferite v ternarnem sistemu CaO — FeO — Fe₂O₃, medtem ko sl. 4

kaže binarni fazni diagram CaO — Fe₂O₃. Kot lahko vidimo, raztaplja monokalcijev ferit Fe okside, pri tem tališče tekoče faze narašča, rudna zrna se raztapljajo v talini ter nastopa pojav, podoben varjenju.

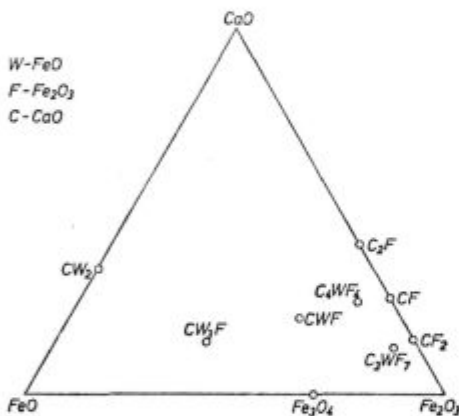
Pri ohlajanju se iz tekoče faze izločajo prebitni kristali magnetita, ker pada topnost Fe v talini. Podobni procesi potekajo v primerih, ko je prva tekoča faza sestavljena iz fajalita. Prav tako nastanejo veliko bolj kompleksne spojine, sestavljene iz različnih metasilikatov. Tako nastopajo še ferosilikat FeO · SiO₂, hedenbergit CaO · FeO · 2 SiO₂ in cela vrsta kompleksnih metasilikatov v sistemu CaO · SiO₂ — FeO · SiO₂.

Zaradi zelo dobre omočljivosti nastanejo tekoči »filmi« okrog posameznih rudnih zrn, ki se raztapljajo v tej talini in so po ohladitvi oksidna rudna zrna trdno povezana v steklasti osnovni masi. Pri nereduciranih peletih je pomen tekoče faze za vezavo in trdnost peletov bistveno manjši, ker ne vsebuje FeO in vsaj v novjšem času vsebuje le minimalne količine SiO₂, oz. jalovine. Zaradi omenjene dobre omočljivosti nastala talina zalije pore in tako onemogoči dostop reductnemu plinu v notranjost peleta. Pri tem moramo upoštevati, da je fajalit zelo težko reductiven, medtem ko je reductivnost Ca-feritov zelo dobra, kar pomeni, da je vezava s fajalitom, oz. silikatno fazo s stališča reductivnosti neugodna. V jašku plavža ni mogoče reducirati Fe iz Fe silikatov, zato pade stopnja indirektno reductije, razmerje CO/CO₂ naraste in tako naraste tudi poraba koksa. Po drugi strani pa zaradi dobre reductivnosti Ca-feritov reductentni plini razkrajajo »zvare« med posameznimi zrni že v jašku plavža, kar ima za posledico dezintegracijo peletov med reductcijo v jašku.

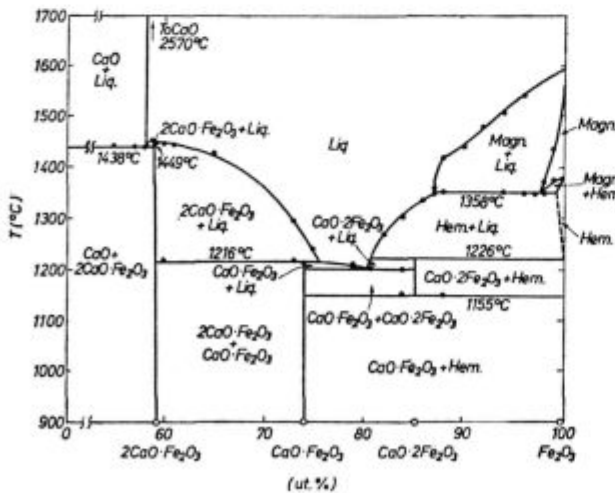
Pretok plinov v jašku je s tem otežkočen, ker naraste delež fine frakcije in tako zopet naraste poraba koksa.

Kot smo že omenili, so ruski avtorji^{10, 11, 12, 13} vendar mnenja, da je trdnost peletov odvisna predvsem od vsebnosti tekoče faze. Tako na sl. 5 vidimo, da trdnost peletov narašča s temperaturo toplotnega utrjevanja bistveno hitreje kot narašča velikost kristalnega zrna med rekristalizacijo¹². Slika 6 pa podaja odvisnost trdnosti peletov od vsebnosti SiO₂ v peletni mešanici, in sicer za temperature, pri katerih nesporno eksistira tekoča silikatna faza.

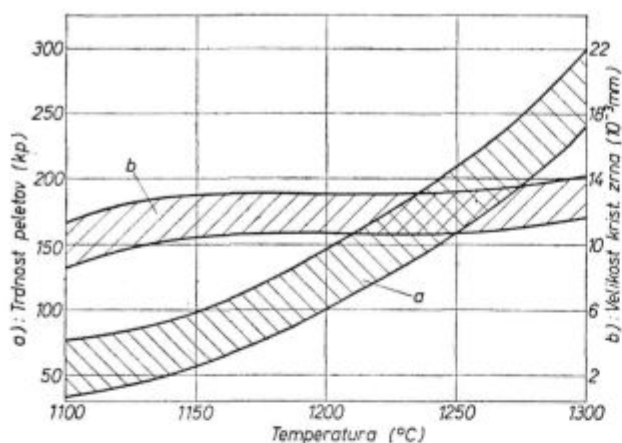
Če te ugotovitve držijo, potem je nadaljnje oplemenitenje plavžnega vsipa, tj. povečanje koncentracije Fe možno le s predreductcijo, ker je za zahtevano trdnost nujna določena vsebnost SiO₂, ki mora zagotoviti zadostno količino tekoče faze. Ta minimalna, vendar nujno potrebna količina žlindre pa seveda zmanjšuje reductivnost peletov, dodatno pa je za reductcijo Fe iz Fe silikatov potrebna povečana količina koksa in smo tako prisiljeni na kompromis med zahtevano trdnostjo in dobro reductivnostjo, oz. čim nižjo specifično porabo koksa.



Slika 3
Ca-feriti v sistemu CaO-FeO-Fe₂O₃

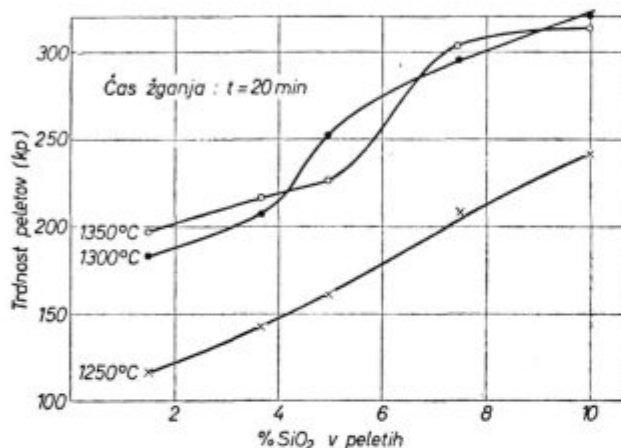


Slika 4
Fazni diagram CaO-Fe₂O₃



Slika 5

Različna odvisnost trdnosti in velikosti kristalnega zrna od temperature¹²



Slika 6

Vpliv vsebnosti SiO₂ na trdnost peletov¹²

3. PREDREDUCIRANI PELETI

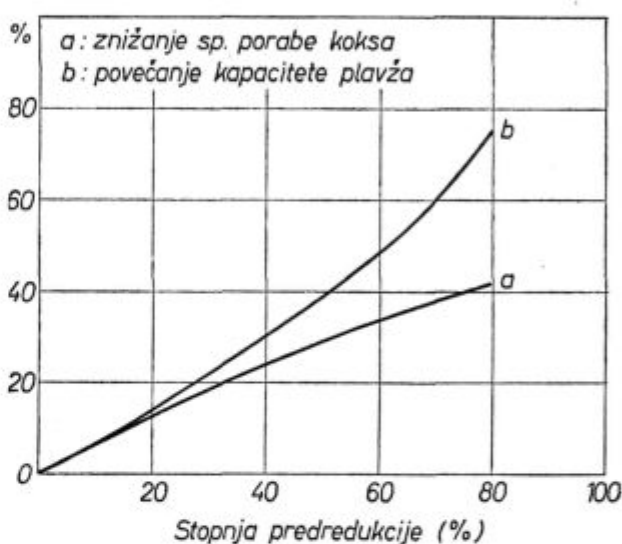
Industrijski poskusi z uporabo predreduciranih peletov v plavžu, o katerih poročajo Peart in Pearce³, Woolf⁴, Mihaljevič¹⁷ s sodelavci in dr., so nesporno dokazali izredno ugoden učinek predreduciranega vsipa na osnovne proizvodne parametre plavža, predvsem pa na produktivnost in porabo koksa. Analiza proizvodnih stroškov pri uporabi predreduciranih peletov v vsipu v primerjavi z uporabo vsipa, sestavljenega 100 % iz navadnih, torej oksidnih peletov, ki jo je opravil Bernstein¹⁷ s sodelavci, kaže, da se stroški po toni grodlja zmanjšajo za 1,94 dolarja, kot kaže tabela 1.

Po rezultatih industrijskih poskusov Woolfa⁴ z uporabo SL peletov lahko dosežemo povečanje proizvodnje plavža za 75 % pri istočasnem znižanju specifične porabe koksa za 45 %. Slika 7 kaže odvisnost med stopnjo predredukcije in znižanjem porabe koksa, oz. storilnostjo plavža po rezultatih Woolfa. Zanimivo je, da pri uporabi nereduciranih

Tabela 1 — Vpliv predredukcije na ceno grodlja

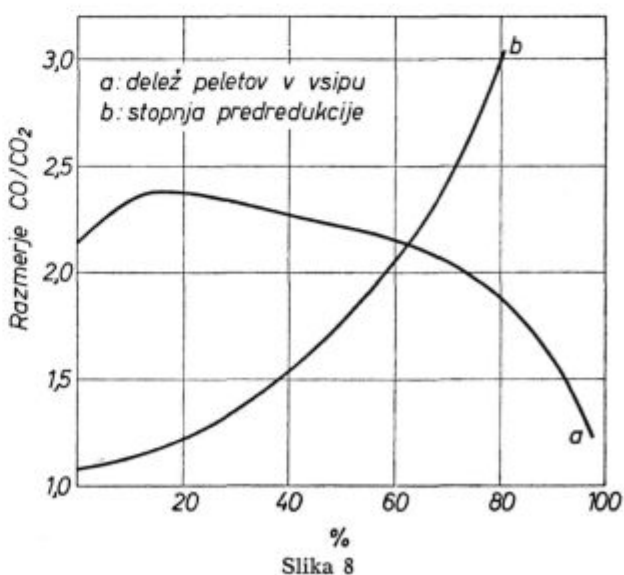
Vsip (%)	Oksidni peleti 62,8 % Fe	Kombinirani vsip: 60/40	Reducirani peleti 82 % Fe
Oksidni peleti	100 %	60 %	
Reducirani peleti	0	40 %	100 %
Stroški na tona grodlja	36,54 \$	35,38 \$	34,60 \$
Prihranek	0	1,16 \$	1,94 \$

peletov v vsipu plavža z naraščajočim deležem peletov v vsipu pade razmerje CO/CO₂, kot kaže krivulja a na sl. 8, medtem ko z naraščajočo stopnjo predredukcije (krivulja b) razmerje CO/CO₂



Slika 7

Pozitiven učinek predreduciranega plavžnega vsipa⁴



Slika 8

Različen vpliv nereduciranih peletov (krivulja a) in predreduciranih peletov (krivulja b) na razmerje CO/CO₂ v plavžnem plinu⁴.

narašča, čeprav se specifična poraba koksa zmanjšuje, kot kaže krivulja a na sl. 7.

Povišano razmerje CO/CO_2 očitno ne pomeni poslabšanje indirektno redukcije v jašku plavža, temveč je preprosto posledica dejstva, da vsip v jašku vsebuje bistveno manj kisika, kot to ugotavlja že Mihaljevič¹⁷ in tudi Woolf⁴. Tukaj lahko dodamo, da to pomeni, da jašek torej izgublja svojo kemično funkcijo, tj. uporaba predreduciranega vsipa očitno odpira popolnoma nove možnosti za nizkošahne peči. Razmeroma visok jašek plavža je dosedaj bil nujno potreben za boljše izkoriščanje kemične in toplotne energije plinov, saj v jašku poteka intenziven prenos toplote z vročih plinov na vsip in prenos kisika v nasprotni smeri, kar ima zelo velik vpliv na znižanje porabe koksa. Pri vsipu, sestavljenem izključno iz reduciranih peletov, izdelanih iz zelo bogatih koncentratov z veliko stopnjo redukcije (okoli 90 %) in zelo nizko vsebnostjo jalovine, plavž postaja agregat za pretaljevanje z maksimalno storilnostjo in minimalno specifično porabo koksa. Nesporno je to tisti končni cilj, h kateremu nas peljejo vsi dosedajni ukrepi, usmerjeni k izboljšanju omenjenih proizvodnih pogojev plavža. Seveda se temu teoretičnemu idealu lahko v praksi le približamo. Pri tem pa se napor v cilju nadaljnjega znižanja proizvodnih stroškov v takšni situaciji preusmerjajo na znižanje proizvodnih stroškov za prereducijo peletov.

V ta namen se raziskave usmerjajo na nove postopke predreducije in se predvsem skuša ugotoviti možnost neposredne redukcije »zelenih« peletov. Novi postopki, ki so že dobili skupno ime — »green ball« tehnika — omogočajo eliminacijo ene toplotne operacije, tj. toplotnega utrjevanja peletov v oksidacijski atmosferi, ki je imelo namen zagotoviti zadostno trdnost, potrebno za prekladanje, transport in predreducijo. Imamo torej klasični postopek proizvodnje predreduciranih peletov in sodobni postopek, ki ga lahko definiramo kot redukcijsko utrjevanje. Pri klasičnem postopku izdelane pelete najprej toplotno utrjujemo z žganjem v oksidacijski atmosferi in šele nato reduciramo. Pomanjkljivosti tega postopka so naslednje:

1. Med toplotnim utrjevanjem se zaradi sintranja oksidnih rudnih delcev zniža poroznost. Posebno močno deluje pri tem tvorba tekoče faze, oz. žlindre na bazi silikatov in Ca feritov, ki zaradi dobre omočljivosti zalije pore. To ima sicer pozitiven učinek na trdnost, vendar pa zelo poslabša reduktivnost peletov v fazi predreducije. Tako izdelani peleti so slabo reducirani v jedru, redukcija se torej nadaljuje še v plavžu, in sicer poteka počasi in šele v nižjih horizontih, kar neugodno vpliva na porabo koksa.

2. Koncentrat za peletiziranje mora nujno vsebovati vsaj 2,5–3 % SiO_2 , ker le tako lahko zagotovimo zadostno trdnost po toplotnem utrjevanju in preprečimo dezintegracijo med redukcijo. Če

koncentrat obogatimo do skrajne meje, tako da ne vsebuje jalovine, oz. SiO_2 , dobimo sicer lahko zadosti trdne pelete zaradi nastalih oksidnih vezi in rekristalizacije med toplotnim utrjevanjem, vendar se te vezi pod vplivom reducentnih plinov v fazi redukcije razkrajajo, kar ima za posledico zelo neugodno dezintegracijo. Povečanje deleža finih frakcij v jašku plavža pa povzroči znižanje storilnosti in povečanje porabe koksa.

Potemtakem ne moremo popolnoma izkoristiti pozitiven učinek oplemenitenja, ki je omejeno zaradi pojava dezintegracije med redukcijo.

V primerjavi s tem pa ima redukcijsko utrjevanje »zelenih« peletov, tj. istočasna redukcija in utrjevanje naslednje prednosti:

1. Nižji stroški zaradi eliminacije poprejšnjega toplotnega utrjevanja. V enem samem agregatu opravimo istočasno redukcijo in utrjevanje.

2. Ni nasprotujočih si zahtev glede trdnosti in reduktivnosti. Reduktivnost je zelo dobra, ker peleti še niso sintrani in so zato pore odprte. Notranost peleta je torej dostopna za reducentne pline in tako so peleti lahko dobro reducirani tudi v samem jedru, stopnja redukcije je v splošnem višja. Zadostno trdnost lahko dosežemo s kovinsko vezjo Fe-Fe, tj. s sintranjem sveže reduciranih rudnih delcev v notranosti peleta. Te vezi se obdržijo tudi v jašku plavža, kjer jih reducentni plini ne razkrajajo in zato ne nastopa dezintegracija v jašku plavža.

3. Izkoristimo lahko popolnoma pozitivni učinek oplemenitenja, tj. oplemenitenje je lahko popolno tako, da koncentrat za peletiziranje sploh ne vsebuje jalovine, oz. SiO_2 . S tem seveda zmanjšamo količino žlindre v plavžu, znižamo porabo koksa in zvišamo produktivnost plavža.

Redukcijsko utrjevanje ima torej nesporne prednosti pred klasičnim postopkom, vendar se bo v industrijski praksi uveljavilo šele potem, ko bo dokazana možnost izdelave zadosti trdnih peletov po tem postopku.

Za osvojitve tehnologije tega postopka je potrebno najprej ugotoviti mehanizem vezave, oz. raziskati pomen, delež in vlogo posameznih možnih mehanizmov. Šele potem bo mogoče postaviti optimalne tehnološke pogoje in izkoristiti vse prednosti tega postopka ter ga končno vpeljati v industrijsko prakso.

Rezultati, ki so jih dobili Innes¹⁹ v Avstraliji (Broken Hill Co.), Miller²⁰ in sodelavci v ZSSR, postopki⁵ ACAR, Arthur G. Mc Kee Co., Orcarb, Dwight-Lloyd Mc Wane (D-LM) in preusmerjanje SL postopka na redukcijsko utrjevanje, o katerih poročata Fraser in Grigg²¹ in številni drugi raziskovalci dokazujejo, da je z redukcijskim utrjevanjem možno izdelati zelo dobro reducirane pelete zadostne trdnosti. Trdnost tako izdelanih peletov v jašku plavža, tj. odpornost na dezintegracijo med redukcijo je boljša kot pri sintru in klasičnih peletih¹⁷.

4. OPIS IN PROGRAM EKSPERIMENTALNEGA DELA

4.1. Opis eksperimentalnega dela in poskusne naprave

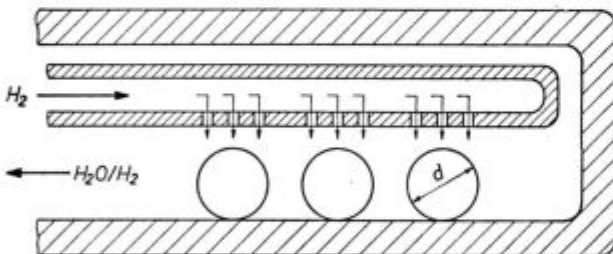
Poskuse redukcijskega utrjevanja smo izvedli v posebni retorti, izdelani iz specialnega ognjevarnega jekla Prokron 19. Slika 9 kaže shemo retorte s tremi peleti in način dovajanja vodika. Vsi peleti so bili izdelani ročno in so za poskus bili uporabljeni le peleti, ki so imeli premer 15 mm. Pretok vodika je pri vseh poskusih bil enak, in sicer 76 l/uro. Po končani redukciji so bili peleti ohlajeni na sobno temperaturo in nato obremenjeni na tlak za določitev trdnosti, kot kaže slika 10. Tlačna sila, pri kateri je prišlo do porušitve peleta, oz. odlučenja kovinske lupine od oksidnega še nereduciranega jedra, je prevzeta kot trdnost peleta.

Vsi peleti so bili izdelani iz kemično čistega Fe_2O_3 ob dodatku 1 % bentonita in 8 % vode. Za analizo vpliva tekoče faze na trdnost reduciranih peletov smo izdelani mešanici za peletizacijo dodali v prvem primeru 5 % SiO_2 , v drugem pa 5 % CaO . Na ta način smo poskuse opravili s tremi vrstami peletov, in sicer:

Peleti A — čisti Fe_2O_3

Peleti B — 95 % Fe_2O_3 + 5 % SiO_2

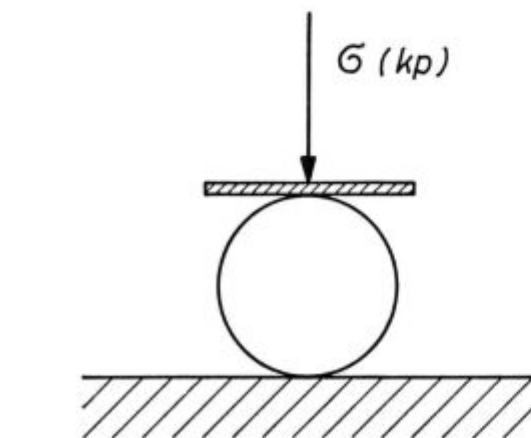
Peleti C — 95 % Fe_2O_3 + 5 % CaO



Pretok vodika : 76 l/uro
Premer peletov : $d = 15 \text{ mm}$

Slika 9

Retorta za redukcijsko utrjevanje »zelenih« peletov



Slika 10

Shema določevanja porušne trdnosti peletov

Izdelani peleti so bili posušeni pri 105°C in nato vstavljeni v že segreto peč. Pri temperaturah nad 800°C so peleti redno popokali zaradi temperaturnega udara in smo šele z dolgotrajnimi poskusi ugotovili, da je najvišja temperatura, pri kateri peleti še prenesejo temperaturni udar brez razpok, 700°C . Tako smo vse pelete vedno dajali v peč, ki je bila že segreta na 700°C . To je bilo potrebno, da bi skrajšali čas sintranja med ogrevanjem s sobne temperature na eksperimentalno temperaturo. Dosežena trdnost je v splošnem sestavljena iz deleža sintranja oksidnih zrn med ogrevanjem, deleža sintranja oksidnih in kovinskih zrn med redukcijo in deleža morebitne tekoče faze — fjalita ali Ca-ferita. Največja težava pri teh poskusih je v tem, da ni mogoče ločiti vplivov posameznih istočasno nastopajočih faktorjev, oz. mehanizmov vezave, zato smo največjo skrb posvetili programiranju eksperimentalnega dela.

4.2. Program eksperimentalnega dela

Program eksperimentalnega dela, ki ga moramo postaviti še pred začetkom poskusov in ga potem med poskusi prilagajati dobljenim rezultatom (pri tem nekatere smeri odpadejo, medtem ko druge dobijo poudarek in jih pogosto moramo še dopolniti), je v največji meri odvisen od namena. V našem primeru je osnovni namen poskusov dobiti odgovore na naslednja bistvena vprašanja:

1. Ali je sploh možno (in pod kakšnimi pogoji) dobiti dobro reducirane pelete zadostne trdnosti z redukcijskim utrjevanjem, tj. z istočasno redukcijo in utrjevanjem, oz. z redukcijo »zelenih« peletov?

2. Kakšen je pomen in vloga trdne, oz. tekoče faze? Ali lahko dosežemo zadostno trdnost brez tekoče faze in če ne, katera izmed nastopajočih tekočih faz je bolj učinkovita — vezava s Ca-feriti ali Fe-silikati?

3. Če zahtevano trdnost lahko dosežemo brez tekoče faze, ali je bolj učinkovita oksidna ali kovinska vez?

4. V primeru, da je nujna oksidna vez, katera izmed možnih oksidnih faz FeO , Fe_3O_4 in Fe_2O_3 je najbolj učinkovita?

5. Končno je treba še ugotoviti, ali nastopa pri redukcijskem utrjevanju difuzijski ali viskozni mehanizem vezave.

Da bi pojasnili pomen in vlogo tekoče faze, smo izdelali tri vrste peletov, in sicer pelete A iz čistega Fe_2O_3 , v katerih se tekoča faza sploh ne more pojaviti, pelete B z dodatkom 5 % SiO_2 , v katerih lahko nastane le tekoča faza, sestavljena iz Fe-silikatov, in peleti C z dodatkom 5 % CaO , v katerih pri temperaturah nad 1200°C nastopa tekoča faza, sestavljena iz Ca-feritov. Osnovna pogoja, ki smo ju zasledovali, sta bila stopnja redukcije in trdnost redukcijsko utrjenih peletov, in sicer v odvisnosti od temperature, časa utrjevanja in dodatka CaO oz. SiO_2 .

Ce se pokaže, da je tekoča faza nujna za dosego zadostne trdnosti, smo predvideli obsežne mikroskopske preiskave, s katerimi bi poskusili z mineraloško analizo in preiskavo s pomočjo elektronske mikrosone ugotoviti, kateri minerali nastopajo v tekoči vezavi, tj. kateri izmed nastopajočih Ca-feritov, oz. Fe-silikatov imajo odločilni pomen za dosego zadostne trdnosti. Na enak način lahko ugotovimo, kateri izmed nastopajočih oksidov FeO, Fe₃O₄ ali Fe₂O₃ je najbolj pomemben, oz. ima največji pomen za dosego zaželeno trdnosti, seveda le v primeru, da je oksidna vez odločilnega pomena.

V ta namen smo izvedli štiri naslednje serije poskusov:

1. Serija K — klasično toplotno utrjevanje v oksidacijski atmosferi

2. Serija R I — redukcijsko utrjevanje v vodiku s segrevanjem na eksperimentalno temperaturo v atmosferi dušika.

3. Serija R II — redukcijsko utrjevanje v vodiku. V tej seriji so peleti bili predgreti s sobne temperature na 700°C v dušiku, segrevani od 700°C do delovne temperature v vodiku in reducirani na delovni temperaturi (1000, 1100, 1200, 1300°C) z vodikom.

4. Serija R III — redukcijsko utrjevanje v vodiku, ki se od postopka R II razlikuje le v tem, da redukciji sledi dodatno sintranje v dušiku.

Posamezni postopki so shematično podani na sl. 11, 12, 13 in 14. Najboljše rezultate smo dosegli

LEGENDA:

K — klasični postopek toplotnega utrjevanja (oksidacija)

R — toplotno utrjevanje v redukcijski atmosferi

T₁ — začetna temperatura peči

T₂ — delovna temperatura

T₃ — temperatura sintranja po redukciji

t₁ — čas predgrevanja peletov na T₁

t₁' — čas ogrevanja peletov s T₁ na T₂

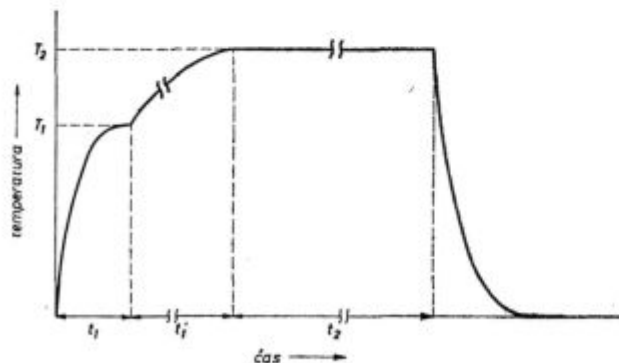
t₂ — čas žarjenja na delovni temperaturi T₂

t₃ — čas sintranja na temperaturi T₃

N₂ — nevtralna atmosfera (dušik)

H₂ — redukcijska atmosfera (vodik)

Postopek K:



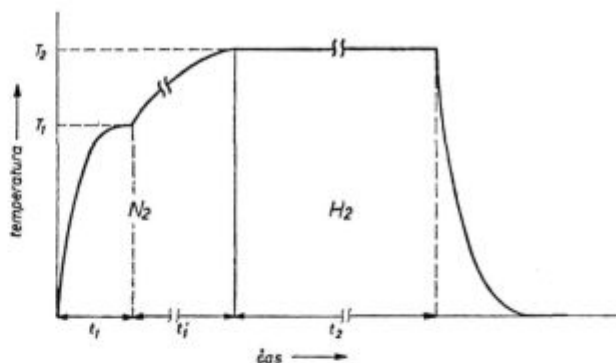
T₁ = 700°C
T₂ : 1000, 1100, 1200, 1300°C
t₁ = 15 min
t₁' = 20–40 min
t₂ : 20, 40, 60 min

Slika 11

Program eksperimentalnega dela — oksidacijsko utrjevanje

v četrti seriji poskusov, tj. po postopku R III, sl. 14. Na osnovi rezultatov teh poskusov smo ugotovili, da je optimalni postopek izdelave dobro reduciranih peletov zadostne trdnosti varianta

Postopek R I:

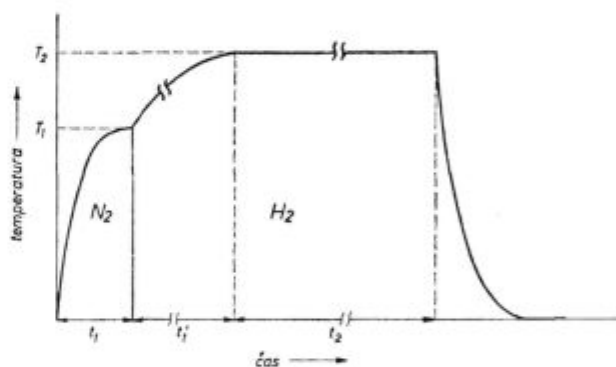


T₁ = 700°C
T₂ : 1000, 1100, 1200, 1300°C
t₁ = 15 min
t₁' = 20–40 min
t₂ : 20, 40, 60 min

Slika 12

Prvi način redukcijskega utrjevanja — R I

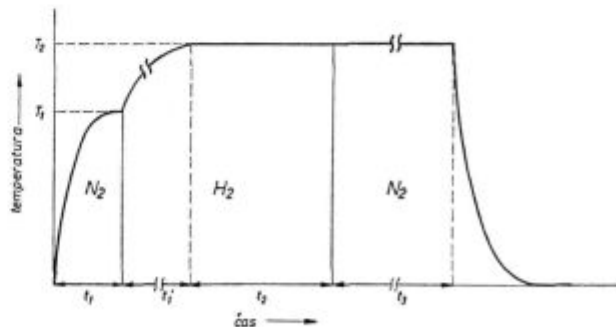
Postopek R II:



Slika 13

Drugi način redukcijskega utrjevanja — R II

Postopek R III:



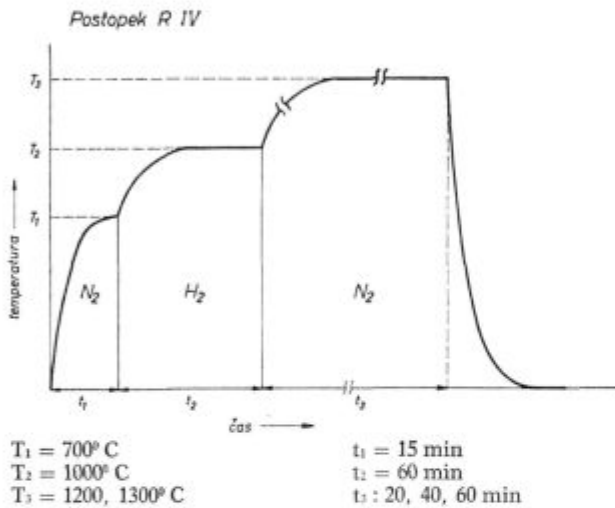
T₁ = 700°C
T₂ : 1000, 1100, 1200, 1300°C
t₁ = 15 min
t₁' = 20–40 min
t₂ = 60 min
t₃ : 1, 2, 4 ure

Slika 14

Tretji način: redukciji sledi sintranje v N₂

postopka R III, in sicer je omenjeni postopek potrebno modificirati tako, da redukcija poteka na temperaturi 1000° C, naknadno toplotno utrjevanje, tj. sintranje pa na temperaturi 1300 ali vsaj 1200° C. Shemo optimalnega postopka kaže slika 15. Zato smo izvedli še dodatno 5. serijo poskusov po postopku R IV in tako eksperimentalno potrdili, da je najboljši postopek za izdelavo predreduciranih peletov sestavljen iz treh sukcesivnih faz, kot kaže sl. 15, in sicer:

1. faza — hitro predgrevanje v dušiku s sobne temperature na 700° C
2. faza — hitro segrevanje na 1000° C v vodiku in redukcija v trajanju 60 min in
3. faza — sintranje v dušiku pri 1300 ali vsaj 1200° C v trajanju od 20—40 min.



Slika 15

Optimalna tehnologija — R IV

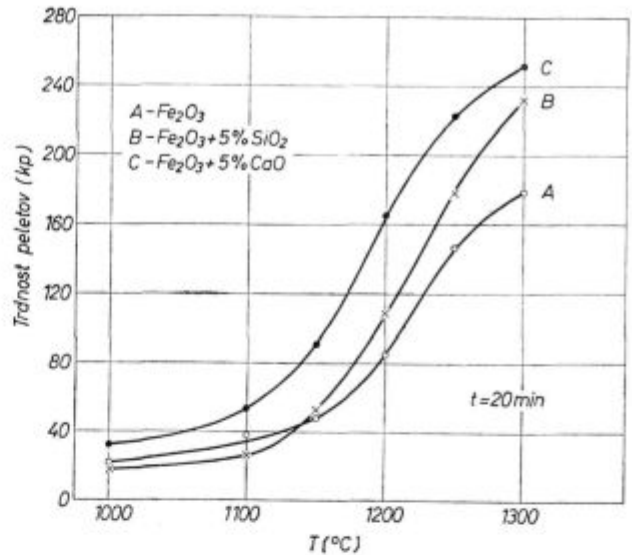
5. ANALIZA REZULTATOV

5.1. Rezultati serije K

Za primerjavo vpliva temperature, časa sintranja in vsebnosti SiO_2 ter CaO na trdnost peletov po redukcijskem utrjevanju smo izvedli še primerjalno serijo poskusov K, v kateri smo pelete toplotno utrdili na klasičen način; tj. v oksidacijski atmosferi, oz. na zraku.

Odvisnost trdnosti oksidacijsko utrjenih peletov iz čistega Fe_2O_3 , z dodatkom 5 % SiO_2 , oz. z dodatkom 5 % CaO od temperature pri konstantnem času sintranja ($t = 20 \text{ min}$) kažejo krivulje A, B in C na sl. 16. Slika jasno kaže ugoden vpliv dodatka CaO na trdnost, saj krivulja C leži v celotnem temperaturnem področju poskusov (1000 do 1300° C) nad krivuljami B in A.

Vpliv SiO_2 na trdnost peletov je tudi pozitiven, vendar le pri višjih temperaturah, nad približno 1150° C, kjer se križata krivulji A in B. Do 1150° C imajo večjo trdnost peleti, izdelani iz čistega Fe_2O_3 , tj. brez dodatka 5 % SiO_2 . Zrna SiO_2 do 1150° C zavirajo nastanek in rast »zvarov« med



Slika 16

Vpliv temperature oksidacijskega žganja in dodatkov oz. tekoče faze na trdnost peletov

hematitnimi delci, saj so vrinjena mednje in tako onemogočajo neposreden kontakt in nastanek »zvara« po rekristalizacijskem mehanizmu.

Šele nad to temperaturo se zrna SiO_2 nekoliko omehčajo, prehajajo v plastično testasto stanje in pri okoli 1200° C ob navzočnosti alkalij (bentonit!) in drugih primesi nastane prva žilindra, ki zaradi dobre omočljivosti trdno poveže hematitna zrna s tekočo-viskozno vezavo, zato je trdnost peletov B večja od trdnosti peletov A, izdelanih iz čistega Fe_2O_3 v temperaturnem področju od 1150° do 1300° C. Krivulja A odkriva med drugim, da rekristalizacijski mehanizem vezave, ki je edini možni mehanizem nastanka »zvarov« pri čistem Fe_2O_3 na teh temperaturah, začenja delovati približno pri isti temperaturi, pri kateri se pojavlja tekoča faza, tj. okoli 1200° C.

Neposredno pred to temperaturo se namreč vse tri krivulje na sl. 16 začnejo strmo dvigati.

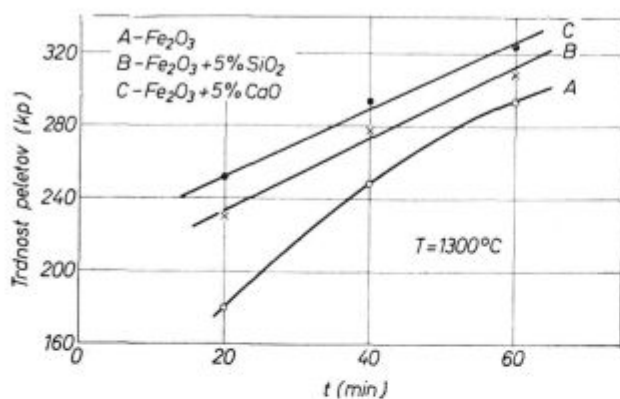
Iste rezultate kot sl. 16 podajamo tudi v tabeli 2, v kateri vidimo trdnosti peletov v kilopondih v odvisnosti od temperature.

Tabela 2: Trdnost peletov po 20-minutnem sintranju na zraku

	1000°	1100°	1150°	1200°	1250°	1300°	(°C)
A	22	38	49	85	147	180	(kp)
B	19	27	53	108	178	231	(kp)
C	32	53	92	164	222	252	(kp)

V tabeli 3 vidimo, kako trdnost posamezne vrste peletov narašča s časom sintranja pri 1300° C. Iste rezultate podajamo v grafični obliki na sl. 17.

Na sliki 17 vidimo, da imajo pri enakih pogojih peleti C največjo in peleti A najmanjšo trdnost. Karakteristično za pelete B in C je približno



Slika 17

Trdnost peletov v odvisnosti od časa žganja pri 1300°C

Tabela 3 — Trdnost peletov po sintranju pri 1300°C na zraku

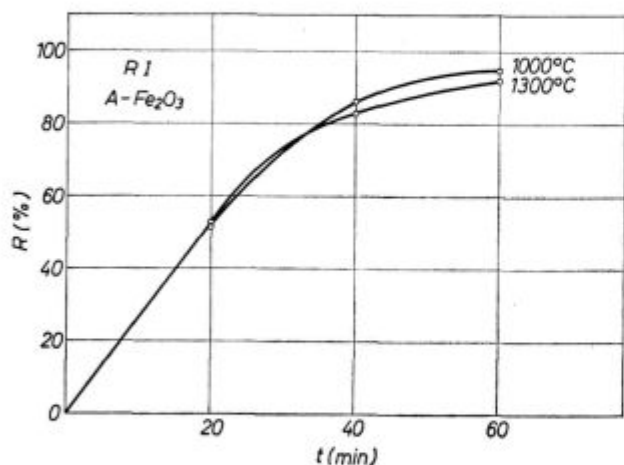
Čas sintranja	20 min	40 min	60 min
Peleti A	180 kp	248 kp	294 kp
Peleti B	231 kp	278 kp	301 kp
Peleti C	252 kp	294 kp	323 kp

linearno naraščanje trdnosti s časom. Trdnost peletov A narašča eksponentialno s časom, in sicer je eksponent časa manjši kot ena.

5.2. Rezultati serije R I.

Poskusi v seriji R I so poskusi redukcijskega utrjevanja, tj. istočasne redukcije in utrjevanja. Postopek obsega dve fazi. V prvi fazi poteka segrevanje peletov na delovno temperaturo, in sicer v dušiku. V drugi fazi pa poteka redukcija in utrjevanje v vodik.

V prvi fazi torej poteka sintranje, ki se mu med ogrevanjem žal ne moremo izogniti, v drugi fazi pa imamo želeno utrjevanje v redukcijski atmosferi.



Slika 18

Stopnja redukcije v odvisnosti od časa in temperature

Rezultate podajamo na sl. 18 in 19.

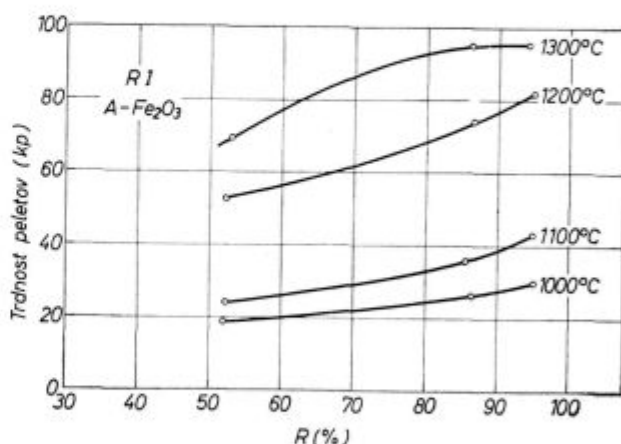
Slika 18 kaže dve krivulji, ki ponazarjata odvisnost dosežene stopnje redukcije od časa pri 1000°C in 1300°C. Po pričakovanju vidimo, da je hitrost redukcije večja pri 1300°C kot pri 1000°C, vendar to velja le približno prvih 30 minut. Po tem času se krivulji namreč križata in tako dobimo nepričakovan rezultat: po 40, oz. 60 minutah pri 1000°C dosežemo večjo stopnjo redukcije kot pri 1300°C!

Očividno je ta pojav posledica sintranja hematitnih zrn med segrevanjem na temperaturo redukcije. V začetku redukcijskega utrjevanja redukcija poteka predvsem po površini peleta. Trdno oksidno jedro peleta, segreto na 1300°C, je veliko bolj sintrano med segrevanjem kot pelet, segret le na 1000°C. To povzroča otežkočen dostop vodika v notranjost peleta zaradi zmanjšane poroznosti, medtem ko pri 1000°C vodik lažje prihaja v notranjost, oz. jedro peleta in je zato dosežena stopnja redukcije večja kljub manjši hitrosti kemičnega procesa samega.

Drugače povedano; v začetku, ko še prevladujejo kinetični faktorji, je povprečna hitrost redukcije večja pri 1300°C, toda pozneje povprečna hitrost redukcije postaja čedalje bolj odvisna od difuzije H₂ v notranjost in H₂O iz notranjosti proti površini peleta. Prevladujejo torej difuzijski faktorji in zato je dosežena stopnja redukcije pri 1000°C večja kot pri 1300°C.

Trdnost redukcijsko utrjenih peletov v odvisnosti od stopnje redukcije in temperature kaže sl. 19. Krivulje kažejo, da trdnost narašča s stopnjo redukcije in s temperaturo. Pri tem lahko vidimo, da trdnost od 80 kp lahko dosežemo šele pri 1200°C, in sicer le pri zelo dobro reduciranih peletih (R > 90%) ali pa pri 1300°C in stopnji redukcije od vsaj 65%.

To pomeni, da so temperature pod 1200°C neustrezne za redukcijsko utrjevanje, ker je dosežena trdnost peletov premajhna. Negativen učinek jalovine, oz. 5% dodatka SiO₂ kaže slika 21. Iz slike vidimo, da je reductivnost peletov A (čisti



Slika 19

Trdnost peletov narašča s temperaturo in stopnjo redukcije

Fe_2O_3 brez dodatka) pri 1300°C bistveno večja kot pri peletih B, ki so bili izdelani z dodatkom 5 % SiO_2 . Ta pojav je brez dvoma v zvezi z nastankom tekoče faze sestavljene od Fe-silikatov, kar je posebnega pomena v redukcijskih pogojih, ko se SiO_2 v stiku z vustitom tali in tvori fajaliti $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ že pri temperaturah pod 1200°C . Te-

koča faza zalije pore, prepreči dostop reducentnega plina v notranjost peleta in zato jedro peleta ostane praktično nereducirano. Podobnega učinka pri peletih C (z dodatkom 5 % CaO) nismo opazili, kar pomeni, da so Ca-feriti razmeroma dobro reduktivni in zato ne otežkočajo redukcije. Rezultate podajamo tudi v obliki tabele 4.

Tabela 4 — Stopnja redukcije (%) v odvisnosti od časa in temperature

Peleti	1000° C			1100° C			1200° C			1300° C		
	20'	40'	60'	20'	40'	60'	20'	40'	60'	20'	40'	60'
A	51,5	86,8	95,1	51,7	86	94,8	52,1	84,8	93,7	52,8	83,1	91,5
B	52,1	84,2	94,2	52,4	85,8	92,3	51,2	80,2	89,3	48,1	78	87,4
C	52,8	86,7	95,6	52,1	86,8	95,1	52,0	85,1	93,8	52,9	84,7	92,3

Trdnost istih peletov (v kp) kaže tabela 5. Navedene vrednosti so srednje vrednosti treh meritev. Porušene pelete smo nato zdrobili in dali v

kemično analizo, na osnovi katere smo izračunali doseženo stopnjo redukcije, ki jo navajamo v tabeli 4.

Tabela 5 — Trdnosti (kp) peletov v odvisnosti od temperature in časa redukcije

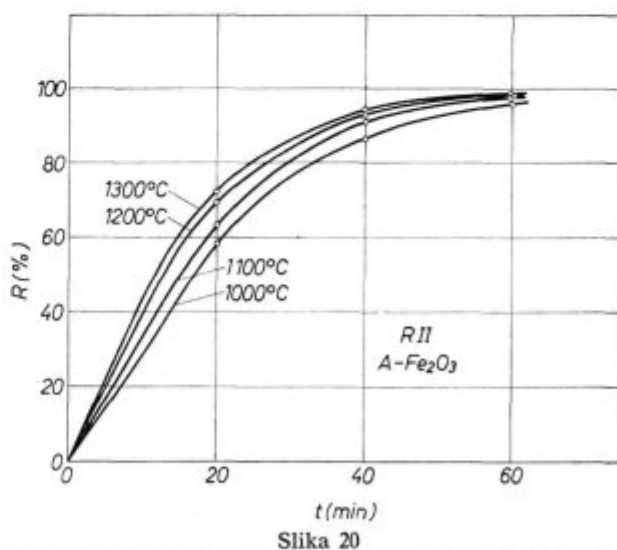
Peleti	1000° C			1100° C			1200° C			1300° C		
	20'	40'	60'	20'	40'	60'	20'	40'	60'	20'	40'	60'
A	19	27	30,2	24	36	43	53	73,5	81,7	70	94	96
B	18	28	31	23	37	41	59	64	67	96	83	78
C	24	33	38	26	35	44	54	72	82	73	97	102

5.3. Rezultati serije R II.

Z namenom, da preprečimo sintranje oksidnih zrn med segrevanjem v dušikovi atmosferi na temperaturo redukcije (postopek R I), smo v seriji R II uvajali vodik že med segrevanjem na 700°C . Pod predpostavko, da sintranje hematita na temperaturah do 700°C praktično ne poteka, lahko ga torej popolnoma zanemarimo, bi moralo imeti uvažanje vodika že od 700°C naprej pozitiven učinek tako na reduktivnost kot na trdnost. S tem namreč preprečimo tvorbo oksidnih, oz. rekristalizacijskih vezi na stičnih točkah sosednih zrn, ker redukcija z vodikom poteka razmeroma hitro, se površina hematitnih zrn hitro reducira, nastane površinska plast sveže reducirane Fe. Sosedna zrna se sedaj dotikajo s svojo kovinsko površino — začena se ustvarjati trdna kovinska vez Fe-Fe, ki se s temperaturo in časom utrjuje. Po tej analizi lahko torej pričakujemo boljše rezultate kot pri prejšnji seriji poskusov (R I).

Na sl. 20 vidimo doseženo stopnjo redukcije v odvisnosti od časa in temperature za pelete, izdelane iz čistega hematita, na sl. 21 pa še primerjavo s peleti B, ki vsebujejo 5 % SiO_2 .

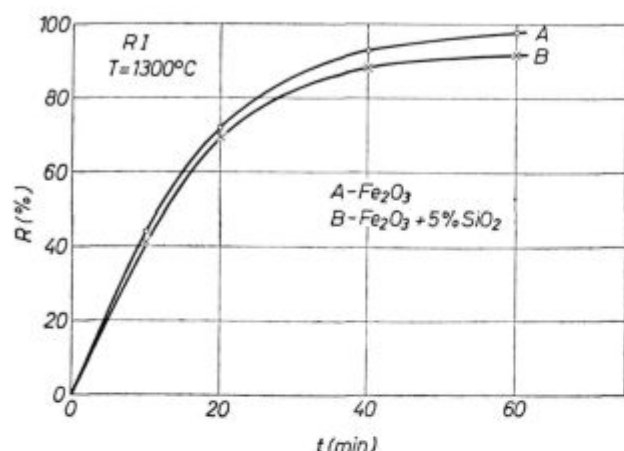
Za razliko od rezultatov serije R I sedaj vidimo, da srednja hitrost redukcije narašča s temperaturo, tako da je pri višji temperaturi in istem času stopnja redukcije večja. Očividno smo s se-



Slika 20
Postopek R II — Stopnja redukcije v odvisnosti od časa in temperature

grevanjem v vodik namesto v dušiku preprečili sintranje oksidnih zrn, ki zmanjšuje poroznost in zato tudi hitrost redukcije v notranjosti peleta.

Dodatek SiO_2 (sl. 21) negativno vpliva na reduktivnost, kot smo to pričakovali, saj krivulja B leži pod krivuljo A in razlika med njimi narašča s časom, tj. negativni vpliv fajalita prihaja do izra-

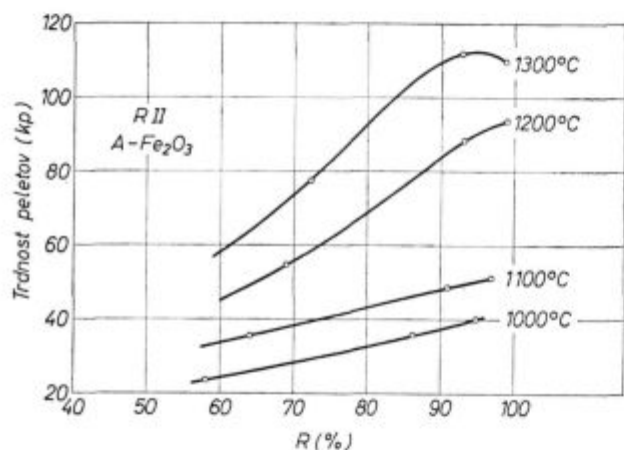


Slika 21

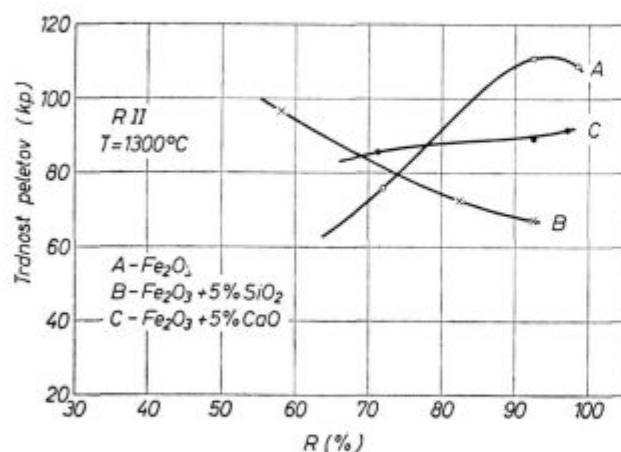
Škodljiv vpliv SiO_2 (fajalit!) na doseženo stopnjo redukcije

za proti koncu redukcije, ko se reakcijska fronta bliža središču peleta.

Slika 22 kaže vpliv stopnje redukcije in temperature na trdnost peletov. Odvisnost med trd-



Slika 22

Odvisnost trdnosti od stopnje redukcije za vse tri vrste peletov

Slika 23

Odvisnost trdnosti od stopnje redukcije pri različnih temperaturah

nostjo in stopnjo redukcije ter vpliv tekoče faze, oz. dodatkov CaO in SiO_2 pri 1300°C pa kaže sl. 23.

Iz slik jasno vidimo, da trdnost peletov nedvomno narašča s stopnjo redukcije, razen pri peletih z dodatkom SiO_2 (krivulja B na sl. 23). Odločilnega pomena za trdnost peletov, utrjenih v redukcijski atmosferi, je torej trdna kovinska vez Fe-Fe.

Fajalit ima v tem primeru negativen učinek, ki narašča s stopnjo redukcije. Sklepamo, da trdnost peletov B (ki vsebujejo fajalit oz. 5 % SiO_2) pada z naraščajočo stopnjo redukcije zato, ker fajalit ne raztaplja kovinskega Fe. Vez $\text{Fe}-2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ je očitno slabša od kovinske vezi Fe-Fe.

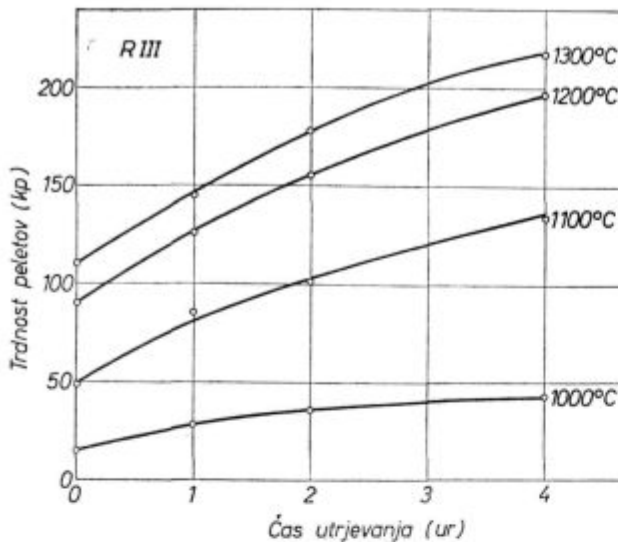
To sklepamo na osnovi dejstva, da smo maksimalno trdnost dosegli pri peletih iz čistega Fe_2O_3 , ki so praktično bili popolnoma reducirani pri 1300°C (sl. 22), in minimalno pri peletih B (sl. 23). Razlika, oz. razmerje trdnosti je 110 kp proti 67 kp, kar je brez dvoma dovolj veliko, da lahko z gotovostjo trdimo, da gre za vpliv fajalita, oz. dodanega SiO_2 , saj je eksperimentalna napaka gotovo manjša. Razlika namreč znaša 40 % medtem ko so meritve pokazale, da so bila največja odstopanja posameznih meritev od srednje vrednosti treh meritev manjša kot 20 %.

5.4. Rezultati serije R III.

Rezultati poskusov serij RI in RII so pokazali predvsem, da je v redukcijskih pogojih vezava s tekočo fazo (žlindra oz. fajalit, Fe-silikati in Ca-feriti) nezaželena ter da je kovinska vez Fe-Fe dovolj močna za utrjevanje peletov. Prav tako smo (v seriji RII) ugotovili, da je za zadostno trdnost potrebna temperatura 1300°C ali vsaj 1200°C , medtem ko za praktično popolno redukcijo zadošča že temperatura 1000°C . Trdnost narašča z rastočo vsebnostjo Fe, ki je posledica redukcije, tj. odpravljanja kisika. Trdnost je obenem odvisna od časa in temperature sintranja. Da bi lahko ločili vpliv povečane vsebnosti Fe, oz. vpliv redukcije od vpliva sintranja, smo programirali tretjo serijo poskusov RIII, v kateri po 60-minutni redukciji z vodikom pelete še obdržimo v peči na isti temperaturi, vendar pa v dušiku. Prirastek trdnosti v fazi sintranja v dušiku potemtakem lahko v celoti pripišemo sintranju. Shemo postopka RIII smo že podali na sl. 14. Fazi redukcije z vodikom v trajanju 60 min. neposredno sledi faza sintranja v dušiku na isti temperaturi, in sicer v trajanju 1, 2 in 4 ure. Delež sintranja v povečanju trdnosti, oz. vlogo in pomen sintranja za doseg zahtevane trdnosti smo na ta način precej jasno določili.

Na sliki 24 vidimo, kako narašča trdnost v odvisnosti od časa in temperature sintranja v dušiku po poprejšnji enourni redukciji z vodikom na isti temperaturi.

Iste rezultate podajamo tudi v tabeli 6.



Slika 24

Trdnost v odvisnosti od časa utrjevanja in temperature

Tabela 6 — Trdnost reduciranih peletov v odvisnosti od časa in temperature sintranja v dušiku

Čas (ur)	Temperatura (°C)			
	1000	1100	1200	1300
0	15	49	90	110
1	28,5	85	126	145
2	36	102	155	178
4	43	135	197	217

5.5. Analiza rezultatov in mehanizem vezave

Če primerjamo maksimalne trdnosti, dosežene po postopkih R I, R II in R III, vidimo, da naraščajo v enakem vrstnem redu, in sicer znašajo: 95,4, 112 in 218 kp (slike 19, 22 in 24).

Postopek R I (sl. 12) je sestavljen od faze sintranja med ogrevanjem v dušiku in faze redukcije v vodik, v kateri poteka razkroj oksidnih vezi nastalih v prvi fazi, in tvorba novih kovinskih vezi Fe-Fe. Maksimalna trdnost, dosežena pri 1300°C, je znašala 95,4 kp (sl. 19).

V postopku R II (sl. 13) smo se izognili fazi sintranja hematita v dušiku, ker smo pelete že od 700°C naprej segrevali v vodik. Ni nobenega dvoma, da lahko zanemarimo sintranje hematita med segrevanjem na 700°C v dušiku zaradi nizke temperature in zelo kratkega časa, saj so peleti z retorto vred bili vstavljeni v peč, ki je bila že segreta na 700°C. To segrevanje od sobne temperature do 700°C je trajalo le 15 minut. V fazi redukcije, ki je potekala že od 700°C naprej, so se hematitna zrna brez dvoma površinsko zelo hitro reducirala. Ustvarili so se torej že takoj v začetku kovinski kontakti Fe-Fe med sosednimi zrni. Maksimalno dosežena trdnost je bila sedaj večja in je znašala 112 kp pri 1300°C, kot kaže sl. 22. To trdnost lahko v celoti pripišemo sintranju sveže reducirane železa, tj. trdni kovinski vezi Fe-Fe.

Postopek R III je v bistvu enak kot postopek R II, le da je vključena še dodatna faza sintranja v dušiku, v kateri so se že formirane kovinske vezi Fe-Fe nadalje utrdirile zaradi ojačenja nastalih »zvarov« med sosednimi zrni. To potrjuje tudi dejstvo, da smo po tem postopku dosegli maksimalno trdnost 218 kp (sl. 24), kar je neprimerno več kot v postopkih R I in R II. To obenem dokazuje, da je potencialna, tj. dosegljiva trdnost trdne kovinske vezi Fe-Fe celo večja od zahtevane trdnosti peletov za uporabo v plavžu, da je torej vezava s tekočo fazo za doseg zahtevane trdnosti nepotrebna. To je brez dvoma zelo ugodno, z ozirom, da je silikatna vez škodljiva s stališča reduktivnosti, kar je dobro znano in obenem potrjeno z našimi poskusi (sl. 21).

Lahko torej zaključimo, da koncentrat za peletiziranje lahko oplemenitimo do skrajnih možnosti in da je nepotrebno ohraniti 3–4% SiO₂ za tvorbo silikatne vezi, ki naj omogoči zahtevano trdnost. Nasprotno, vsebnost SiO₂ celo škoduje trdnosti redukcijsko utrjenih peletov, kot smo to ugotovili v seriji poskusov R II (krivulja B na sl. 23!).

V zvezi z možnim mehanizmom nastanka trdne kovinske vezi Fe-Fe je jasno, da teoretično obstajata le dva možna mehanizma, in sicer:

- viskozni mehanizem in
- difuzijski mehanizem.

Kot smo to že omenili v poglavju 2.2 in 2.3 za viskozni, oz. difuzijski mehanizem veljata enačbi:

$$x = K t^{1/2}, \text{ oziroma } x = K t^{1/5}, \quad (5)$$

kar lahko zapišemo v splošni obliki: $x = K t^n$, kjer je:

- x — premer »zvara«
- K — konstanta.
- t — čas sintranja
- n — eksponent neodvisen od temperature in karakterističen za določeni mehanizem vezave.

$$\text{Za viskozni mehanizem vezave } n = \frac{1}{2}$$

$$\text{in za difuzijski } n = \frac{1}{5}.$$

Mehanizem vezave lahko določimo torej tako, da določimo vrednost eksponenta n . V ta namen moramo zasledovati, kako narašča premer »zvara« x na stiku dveh sosednih zrn v odvisnosti od časa, in sicer pri konstantni temperaturi, tj. pri izotermnem sintranju, ker je konstanta K v enačbi (5) odvisna od temperature.

Ta metoda je znana iz literature^{14,15,16} in smo jo tudi mi že uporabili², vendar so meritve premera »zvara« nezanesljive in v primeru peletov neprimerne ter zelo težavne. Zato smo poskusili teoretično utemeljiti novo metodo, ki bi bila bolj primerna za delo s peleti. Na osnovi nekaterih predpostavk smo namreč poskusili ugotoviti teoretično odvisnost med premerom x in trdnostjo

peletov, da bi lahko nezanesljive in nenatančne meritve premera »zvara« nadomestili z meritvami trdnosti sintranih peletov, iz katerih bi potem lahko določili eksponent n in njemu ustrezajoči mehanizem vezave.

5.6. Analiza mehanizma vezave

Da bi iz trdnosti peletov, ki jo lahko merimo natančno in zelo enostavno, lahko sklepali o vrsti mehanizma vezave pri redukcijsko utrjenih peletih, moramo v enačbi (5):

$$x = K t^n \quad (5)$$

premer »zvara« x nadomestiti s trdnostjo σ . Moramo torej teoretično ugotoviti odvisnost trdnosti od premera »zvara«: $\sigma = f(x)$, x izraziti s pomočjo σ in dobljeno funkcijo uporabiti, da bi eliminirali x iz zgornje enačbe.

Osnovna predpostavka, ki jo bomo postavili, je, da je trdnost peleta, tj. porušna sila premo sorazmerna površini preloma. Površina preloma pa je vsota prerezov vseh porušeni »zvarov« v ravnini preloma.

Lahko torej zapišemo:

$$\sigma = k \cdot P \quad (6)$$

in

$$P = \Sigma P_z \quad (7)$$

Če srednjo vrednost prereza n porušeni zvarov:

$$P_z = \frac{\Sigma P_z}{n} \quad (8)$$

označimo s \bar{P}_z in ji pripišemo ustrezen »srednji« premer z :

$$P_z = \frac{\Pi}{4} z^2 \quad (9)$$

dobimo:

$$\sigma = k \cdot n \cdot \bar{P}_z = K z^2 \quad (10)$$

Sedaj v enačbo (10) vstavimo vrednost za x iz enačbe (5) dobimo relacijo:

$$\sigma = K t^{2n} \quad (11)$$

v kateri je:

σ — porušna sila oz. trdnost peleta

K — konstanta odvisna od temperature sintranja

t — čas sintranja pri konstantni temperaturi

n — eksponent karakterističen za določeni mehanizem vezave.

Za viskozni tok velja $n = \frac{1}{2}$

Ker je dejanski čas sintranja t' večji od časa sintranja t pri konstantni temperaturi, saj sintranje poteka že med segrevanjem na želena temperaturo, moramo seveda vpeljati še korekcijo ča-

sa t v enačbi (11). Trdnost σ_0 , ki jo pelet pridobi zaradi sintranja med segrevanjem na eksperimentalno temperaturo lahko smatramo kot pridobljeno s sintranjem na eksperimentalni temperaturi v času t_0 , tj.

$$\sigma_0 = K t_0^{2n} \quad (12)$$

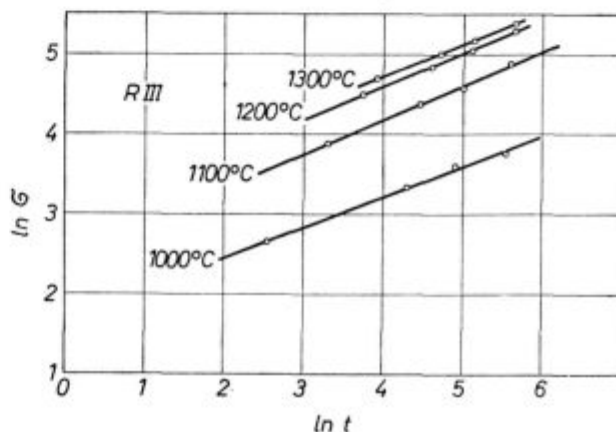
Za predpostavljeni mehanizem vezave poznamo vrednost eksponenta n , trdnost σ_0 izmerimo in tako določimo ekvivalentni čas t_0 , katerega moramo prišteti k dejanskemu času izotermnega sintranja t_1 , da bi tako dobili čas t iz enačbe (11):

$$t = t_0 + t_1 \quad (13)$$

Veljavnost enačbe (11) lahko kontroliramo. V ta namen jo logaritmiramo:

$$\ln \sigma = \ln K + 2n \ln t \quad (14)$$

V diagramu $\ln \sigma - \ln t$ moramo torej dobiti premice, če je izpeljana enačba (11) pravilna.



Slika 25

Rezultati s slike 24 v logaritmskih koordinatah

Naklonski kot premic pa je enak dvojni vrednosti eksponenta. Na sl. 25 pa so rezultati poskusov serije R III za 1000, 1100, 1200 in 1300°C v logaritmskih koordinatah dali pričakovano linearno odvisnost. Iste rezultate v numerični obliki podajamo v tabeli 7.

Tabela 7 — Rezultati analize poskusov serije R III

T (°C)	δ_0 (kp)	t_0 (min)	K	n
1000	15	12,7	5,8	0,18
1100	49	27	12,4	0,21
1200	90	42,5	20,1	0,20
1300	110	51	23	0,205

Če sedaj v splošno enačbo (11):

$$\sigma = K t^{2n}$$

uvrstimo vrednosti iz tabele 7, dobimo analitične izraze, ki nam podajajo odvisnost trdnosti pred-

reduciranih peletov od časa in temperature utrjevanja

$$1000^{\circ}\text{C} : \sigma = 5,8 (t + 12,7)^{0,36} \quad (15)$$

$$1100^{\circ}\text{C} : \sigma = 12,4 (t + 27)^{0,42} \quad (16)$$

$$1200^{\circ}\text{C} : \sigma = 20,1 (t + 42,5)^{0,40} \quad (17)$$

$$1300^{\circ}\text{C} : \sigma = 21,4 (t + 51)^{0,41} \quad (18)$$

Kot vidimo iz tabele 7, so srednje vrednosti eksponenta n približno enake ($n \approx 0,20$) in ustrezajo difuzijskemu mehanizmu vezave¹⁶.

Enačbe (15) — (18) nam omogočajo izračun trdnosti reduciranih peletov. Kako se izračunane vrednosti ujemajo z eksperimentalnimi, vidimo iz tabele 8.

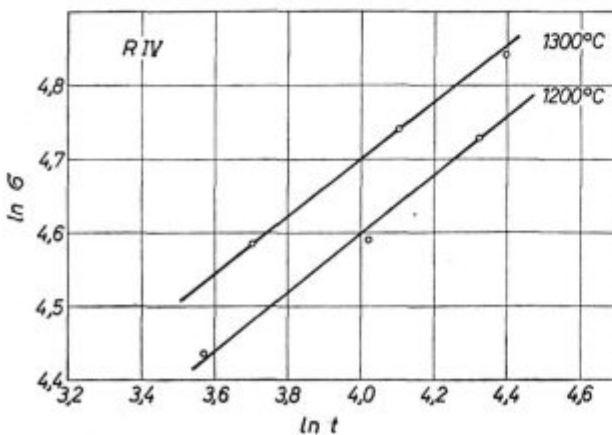
Tabela 8 — Primerjava izračunanih in izmerjenih trdnosti

T (°C)	Čas sintranja t (ur)							
	0		1		2		4	
	$\sigma_{\text{exp.}}$	$\sigma_{\text{izr.}}$	$\sigma_{\text{exp.}}$	$\sigma_{\text{izr.}}$	$\sigma_{\text{exp.}}$	$\sigma_{\text{izr.}}$	$\sigma_{\text{exp.}}$	$\sigma_{\text{izr.}}$
1000	15	14,5	28,5	27,0	36	33,7	43	42,5
1100	49	49,5	85	80,9	102	100,8	135	129,6
1200	90	90	126	128	155	154	197	192
1300	110	107	145	147,6	178	176	217	219

5.7. Rezultati serije R IV.

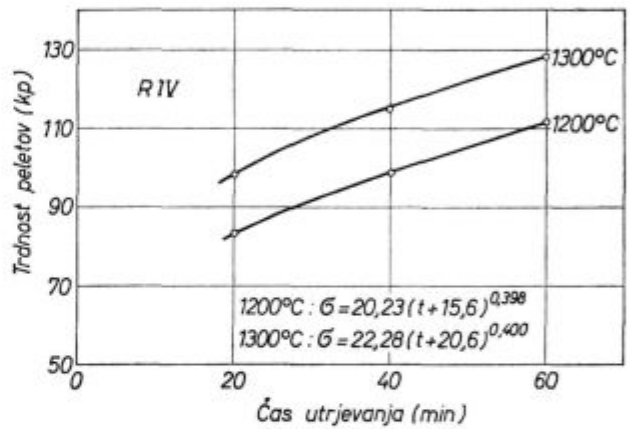
Iz dosedaj opisanih rezultatov poskusov po postopkih K, R I, R II in R III je jasno, da lahko z redukcijskim utrjevanjem in naknadnim sintranjem v dušiku (postopek R III izdelamo dobro reducirane in trdne pelete. Za zadostno trdnost ni potrebna tekoča faza. Ker za dobro redukcijo zadošča že temperatura 1000°C, medtem ko je za zadovoljivo trdnost potrebno dodatno sintranje na višji temperaturi (1200—1300°C), smo izvedli še dodatno serijo poskusov R IV, da bi ugotovili optimalni postopek izdelave kvalitetnih reduciranih peletov. Shemo tega postopka smo že podali na sl. 15. Zelene pelete smo najprej reducirali 60 minut z vodikom pri 1000°C ter jih potem sintrali v nevtralni atmosferi, in sicer 20, 40 ter 60 minut pri 1200°C in 1300°C.

Rezultate kaže sl. 26 v obliki diagrama, ki podaja odvisnost trdnosti od časa in temperature sintranja v dušiku. Na sl. 27 pa vidimo iste rezultate v logaritemskih koordinatah v obliki premic,



Slika 26

Odvisnost trdnosti od časa utrjevanja pri 1200 in 1300°C v logaritemskih koordinatah



Slika 27

Rezultati optimalnega postopka R IV

kar dokazuje veljavnost izpeljane enačbe (11) oz. (14).

Rezultate teh poskusov smo analizirali na način, ki smo ga že opisali v prejšnjem poglavju in jih podajamo v tabeli 9.

Tabela 9 — Rezultati analize poskusov serije R IV

T (°C)	δ_0 (kp)	t_0 (min)	K	n
1200	60,4	15,6	20,23	0,199
1300	74,7	20,6	22,28	0,200

Ustrezna analitična izraza sta torej:

$$1200^{\circ}\text{C} : \sigma = 20,23 (t + 15,6)^{0,398} \quad (19)$$

$$1300^{\circ}\text{C} : \sigma = 22,28 (t + 20,6)^{0,400} \quad (20)$$

Izračunane in izmerjene vrednosti se zelo dobro ujemajo, kot kaže tabela 10.

Tabela 10 — Primerjava izračunanih in izmerjenih trdnosti

T (°C)	Čas sintranja (min)					
	20		40		60	
	$\sigma_{exp.}$	$\sigma_{izr.}$	$\sigma_{exp.}$	$\sigma_{izr.}$	$\sigma_{exp.}$	$\sigma_{izr.}$
1200	84	83,8	99	100,1	113	113,1
1300	98	97,4	115	116,7	128	129,4

Ce upoštevamo, da je trdnost odvisna tudi od premera peletov, iz tabele 10 vidimo, da reducirane pelete zadostne trdnosti lahko izdelamo z 60-minutno redukcijo z vodikom pri 1000°C in s sintranjem v dušiku, ki neposredno sledi redukciji.

Pri tem zadošča že 20–30-minutno sintranje pri 1200°C. Na ta način obenem znižamo porabo reducirane plina in goriva, ker sintranje izvajamo v nevtralni atmosferi in redukcijo na nižji temperaturi, kot je to potrebno za sintranje. Glede na vrednost eksponenta v tabeli 9 ($n \approx 0,20$) lahko zaključimo, da je mehanizem vezave difuzijski kot pri postopku R III. Trdnost je torej posledica trdne kovinske vezi Fe-Fe, ki nastaja zaradi difuzije atomov Fe iz notranjosti dveh sosednih zrn proti stični površini.

Avtor se najlepše zahvaljuje Skladu »Boris Kidrič, ki je s svojo finančno podporo omogočil izvedbo tega dela.

6. ZAKLJUČKI

Na osnovi izvedenih poskusov lahko zaključimo:

1. Z redukcijskim utrjevanjem »zelenih« peletov lahko izdelamo dobro reducirane pelete zadostne trdnosti, ki so primerni tako za elektroobložno jeklarsko peč kot za plavž.

2. Optimalni postopek sestavlja dve fazi: v prvi fazi poteka redukcija med 700–1000°C približno 60 minut; druga faza, v kateri poteka sintranje sveže reducirane železa in tvorba trdne kovinske vezi Fe-Fe pri 1200–1300°C približno 20 minut.

3. Trdnost peletov je določena s trdnostjo trdne kovinske vezi Fe-Fe. Sintranje oksidnih zrn

med ogrevanjem in med redukcijo je škodljivo in ga zato moramo preprečiti.

4. Vezava s tekočo fazo je ne samo nepotrebna, temveč celo škodljiva, ker ima tekoča vezava za posledico slabšo trdnost in v primeru fajalita slabšo reduktivnost.

5. Mehanizem tvorbe kovinske vezi Fe-Fe je difuzijskega tipa.

Literatura:

- Meyer K., Stahl und Eisen, 82, 147–154, (1962)
- Meysson N., A. Maaref in A. Rist, »Emploi de Boulettes Préréduits au Haut Fourneau, Etude Graphique«, IRSID Station d'Essais, L. M. 65, Re-96, July 1965.
- Peart, J. A. in F. J. Pearce, »The Operation of a Commercial Blast Furnace With a Prerduced Burden«, Journal of Metals, No 12, str. 1396–1400, 1965
- Woolf P. L. »Blast Furnace Operation With Prerduced Burden« Journal of Metals, No 2, str. 243–247, 1966.
- Melcher, N. B. in M. M. Fine, »Prerduced Iron Ore Pellets-State of the Art«, Journal of Metals, No 7, str. 795 do 802, 1966.
- Kingstone, W. E. in G. F. Huettig: »Fundamental Problems of Sintering Processes«, New York, 1955.
- Tigershioeld, M., Journal of the Iron and Steel Institute, No 1, str. 13–24, 1954.
- Joseph, T., Blast Furnace and Steel Plant, No 6–7, str. 641, 1955.
- Tigershioeld, M. in P. A. Ilmoni, Proceedings Blast Furnace and Coke Oven, AIME, 9, 18, 1950.
- Jusfin Ju. S. et al., Izvestija Vuzov, Črna Metallurgija, No 9, str. 31–34, 1968.
- Jusfin Ju. S. in Bazilevič, T. N., Stal, No 9, str. 778–779, 1969.
- Jusfin Ju. S. in Bazilevič, T. N., Stal, No 8, str. 681–683, 1971.
- Njekrasov, Z. J. et al., Metallurgičeskaja i gornorudnaja promišlennost, No 5, str. 1–4, 1970.
- Shaler, A. W. Shrinkage of Synthetic Pores in Copper, Transaction AIME, str. 782, 1949.
- Frenkel, J., Žurnal Tehničkoj Fiziki, No 9, 1945.
- Kuczynski, G. C., Journal of Metals, vol. 1, 1949.
- Mihalevič, A. G., G. M. Komissarov, G. M. Stepin, B. M. Boranbaev, V. K. Korneev, A. A. Fofanov in A. E. Parenkov, Stal, 1970, str. 389–393.
- Bernstein, N., J. L. Reuss in P. L. Woolf, Journal of Metals, No 5, str. 652–656, 1966.
- Junes, J. A., Journal of Metals, No 4, str. 294–297, 1963.
- Miller, V., L. J. Leontiev in V. A. Utkov, Stal, No 2, str. 80, 1961.
- Fraser, M. J. in C. R. Grigg, The Engineering Journal, No 6, str. 29–34, 1965.
- Smajič, N., »Preiskava krčenja in mehanizma vezave pri sintranju hematita«, Diplomsko Delo, Tehnična Fakulteta, Univerze v Ljubljani, 1958.

ZUSAMMENFASSUNG

Es sind Pellets aus chemisch reinen Hematit hergestellt worden und zwar die Pellets A ohne und die Pellets B mit Zusatz von 5% SiO₂ und die Pellets C mit Zusatz von 5% CaO, um die Bedeutung der fließenden Phase (Ca-ferite bzw. Fe-Silikate) auf die Festigkeit der Pellets welche in oxydierenden und reduzierenden Bedingungen ferfestigt worden sind, bestimmen zu können. Die Festigkeit der auf klassischem Wege, durch das Glühen in

oxydirender Atmosphäre, ferfestigten Pellets und Pellets welche indirekt, durch Wasserstoff reduziert und ferfestigt wurden, ist verglichen worden.

Untersuchungsergebnisse welche in Form der Kurven die Abhängigkeit der Bruchfestigkeit von einer Reihe der Zusätze, von der Temperatur, der Zeit, der Art und des erzielten Reduktionsgrades dargeben, sind analysiert worden und ermöglichen uns folgende Feststellungen zu schliessen.

Durch die indirekte Reduktion der grünen Pellets mit Wasserstoff können gut reduzierte Pellets mit einer genügenden Festigkeit hergestellt werden welche im Lichtbogenofen, so wie im Hochofen, verarbeitet werden können.

Das optimale Verfahren besteht aus zwei Phasen. In der ersten Phase verläuft die Reduktion zwischen 700° C und 1000° C ungefähr 60 Minuten.

Die zweite Phase verläuft bei 1000°—1300° C in ungefähr 20 Minuten. Die frischreduzierten Fe-Teilchen werden dabei gesintert und eine feste Metallverbindung Fe-Fe wird geformt. Das Sintern der Oxydteilchen während des Aufwärmens und der Reduktion muss verhindert werden da es für die Reduktivität und die Festigkeit der Pellets schädlich ist.

Die Festigkeit der reduzierten Pellets wird durch die metallische Verbindung Fe-Fe bestimmt, welche an den Kontaktflächen der reduzierten Körner entsteht. Die Ver-

bindung mit der flüssigen Phase ist nicht nur unnötig sondern auch schädlich, da es für die Folge eine schlechtere Festigkeit und im Falle des Fayalites auch eine schlechtere Reduktivität zur Folge hat. Der Bildungsmechanismus der metallischen Verbindung Fe-Fe ist diffusionsartig.

Auf Grund einiger Voraussetzungen sind die theoretischen Grundlagen der Methode gegeben, welche die Bestimmung des Bindungsmechanismus aus verhältnismäßig einfachen und zuverlässigen Messungen der Bruchfestigkeit der verfestigten Pellets ermöglichen. Die Grundlage dieser Methode ist die ausgeführte Gleichung:

$$\sigma = K \cdot t^n$$

wobei σ — die Bruchfestigkeit, K — von der Sintertemperatur abhängige Konstante und n — einen Exponent spezifisch für einen bestimmten Bindungsmechanismus darstellt.

SUMMARY

Pellets were made of chemically pure haematite. The series A was without any additions, to the series B 5% SiO₂ and to the series C 5% CaO were added. Thus the influence of liquid phase (Ca-ferrites or Fe-silicates) on the strength of pellets hardened in oxidizing and reducing conditions was determined. The strength of pellets hardened in a common way, i. e. by annealing in an oxidizing atmosphere was compared with the strength of pellets which were directly reduced by hydrogen, i. e. they were hardened during the reduction.

The plotted results showing the relation between the ultimate strength and the type of additions, temperature, time, way and degree of the achieved reduction were analyzed, and the following findings were obtained:

Direct reduction of green pellets by hydrogen can give well reduced pellets of a satisfactory strength which are suitable for an electric-arc steel furnace and for the blast furnace.

Optimum process is composed of two steps. In the first step the reduction between 700 and 1000° C takes place

for 60 min. The second step presents the sintering of freshly reduced Fe particles and the formation of metallic Fe-Fe bond at 1200 to 1300° C lasting about 20 min.

Sintering of oxide grains during heating and reduction must be prevented because it is harmful for reducibility and the strength of pellets. The strength of reduced pellets is determined by the strength of Fe-Fe metallic bond which is formed on the contacts between the freshly reduced grains. Binding by a liquid phase is not only unnecessary but also harmful because it gives lower strengths and causes also worse reducibilities due to formation of fayalite. Mechanism of formation of Fe-Fe metallic bond bases on the diffusion.

Based on some suppositions the theoretical fundamentals of the method are given which enables to determine the binding mechanism from a relatively simple and reliable measurements of the ultimate strength of hardened pellets. The method is based on the equation $\sigma = K t^n$ where σ is ultimate strength, K constant as a function of the sintering temperature, and n the exponent specific for a certain binding mechanism.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Окатыши произведены из химически-чистого гематита; окатыши А, чистые без добавки, окатыши Б с добавкой 5% SiO₂ и окатыши В с добавкой 5% CaO. Смысл этих добавок определить значение жидкой фазы (Са-ферритов и Fe-силкатов) на прочность окатышей окомкованных в редуцированных и окислительных условиях. Сравнивая прочность окатышей окомкованных классическим способом, т. е. отжигом в окислительной атмосфере и, окатышей, которые редуцировали непосредственно в водороде, т. е. окомкованных во время редукации. Исследуемые результаты в форме кривых, которые указали на зависимость прочности окатышей на разрыв от сорта добавок, от температуры, времени, способа восстановительного обжига с степенью полученного восстановления подробно изучили; результаты дали целый ряд констатаций м. пр.: при непосредственной редукации свежих окатышей с водородом успешно получили окатыши удовлетворительной вязкости применимы для электродуговой а также и для доменной печи. Оптимальный способ состоит из двух фаз. В первой фазе происходит при температуре 700—1000° C и длительности прибл. 60 мин. редукация окатышей. В последующей, второй фазе спекание Fe-частиц и образования стойкой металлической связи Fe-Fe при темп-ре 1200—1300° C, в

течении прибл. 20 мин. Спекание оксидных зёрен во время нагревания и редукации необходимо предотвратить, так как оно вредит восстановлению и прочности окатышей. Прочность редуцированных окатышей определена прочностью металлической связи Fe-Fe, которая образуется на контактных поверхностях свеж редуцированных зёрен.

Связь при помощи жидкой фазы не только ненужная но даже вредная, так как уменьшает прочность и, в случае присутствия фаялита, восстановительную способность окатышей. Механизм образования металлической связи Fe-Fe диффузионного типа. На основании некоторых предположений поданы теоретические основы метода, которые позволяют определить механизм соединения из весьма простых и надёжных измерений прочности на разрыв окомкованных окатышей. Основа метода подана уравнением:

$$\sigma = K t^n$$

в которой σ — прочность на разрыв, K — постоянная величина, и n — показатель, специфический на определённый механизм соединения