

Študij razkroja CO med redukcijo železovih oksidov z njim

Redukcijo železovih rud s CO spremlja pri temperaturah pod 600°C in nad 400°C intenziven razkroj CO. Pri tem nastaja »razkrojni« ogljik, ki se vseda v porah rude. Delo obravnava pogoje nastajanja razkrojnega ogljika, njegov vpliv na potek redukcije in sodelovanje v njej.

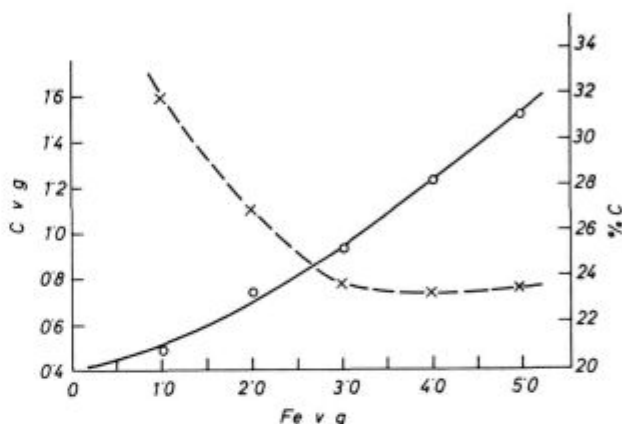
V metalurški praksi uporabljajo za redukcijo železovih oksidov trdni ogljik iz koksa, oziroma drugih trdnih goriv ter pri posebnih postopkih še ogljikov monoksid, vodik ter vrsto sintetičnih plinov, predvsem na osnovi ogljikovodikov.

Nas je zanimala redukcija železovih oksidov z ogljikovim monoksidom in v zvezi z njo njegov razkroj. Razkroj ogljikovega monoksida povzroča npr., da se na določenih mestih v jašku plavža pojavljajo nasedline ogljika, da se ruda v plavžovem jašku drobi, kar vpliva neugodno na potek kemičnih procesov v tem delu plavža, na sestavo plina in s tem na toplotni režim peči.

Termodinamične osnove reakcije razkroja ogljikovega monoksida so dobro znane, saj je ravnotežni sistem C-O raziskal že Boudouard. Po njegovih študijah in iz poznejše literature¹ sledi, da pri tlaku 1 atmosfere ogljikov monoksid teoretično ni obstojen v temperaturnem območju pod 300°C . Prav tako ni obstojen CO_2 ob prisotnosti ogljika nad 950°C . Med tema temperaturama pa najdemo ob navzočnosti ogljika v določenem razmerju oba plina CO in CO_2 . Ogljikov monoksid se začne teoretično razkrajati že pri sobni temperaturi, vendar je hitrost te reakcije zaradi kinetičnih pogojev tako majhna, da proces praktično ne poteka. Hitrost razkroja pa postane znatna, ako jo pospešujejo katalizatorji. Pri redukciji železovih rud in aglomeratov s CO se pojavijo na površini rudnih delcev pri temperaturi okrog 400°C naprej izolirana središča ogljika. Ta središča sčasoma rastejo, dokler grafit ne prekrije vsega koščka in ne zapolni odprtih por. Količina ogljika, ki se izloči iz CO, je odvisna od temperature, od trajanja procesa, od količine in vrste katalizatorja, ter od velikosti aktivne površine rudnih delcev.

Navajamo nekaj lastnih ugotovitev iz serije poskusov, v katerih smo zasledovali potek razkroja ogljikovega monoksida v različnih pogojih. Poskuse smo izvedli v cevni uporovni električni peči tako, da smo v različnih pogojih prevajali preko železovega prahu (uporabljali smo kemikalijo ferrum reductum firme Riedel de Haën) in

rudnih koščkov CO sam ali pa mešanico CO in H_2 . Nastalo količino razkrojnega ogljika smo določali utežno tako, da smo tehtali povečanje teže vzorcev in pa s kemično analizo reduciranih preizkušancev.



Slika 1
Odvisnost teže in odstotka razkrojnega ogljika od količine železovega prahu

KATALIČNI VPLIV ŽELEZA

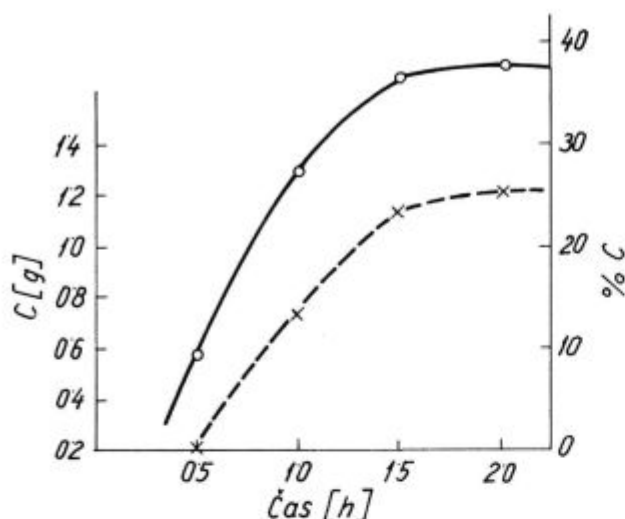
Pri študiju katalitičnega vpliva železa smo prevajali CO preko različnih mas železovega prahu pri temperaturi 550°C . Rezultate te serije poskusov navajamo v tabeli 1 in s sliko 1.

Tabela 1 — Čas prevajanja 1 ura, pretok plina 5 l/h, 550°C

Masa železovega prahu (g)	Masa izločenega ogljika (g)	Izkoristek CO (%)	% C	g C/g Fe
1	0,486	18,1	32,8	0,486
2	0,740	27,5	27,0	0,370
3	0,933	34,8	23,8	0,311
4	1,232	45,7	23,4	0,308
5	1,522	56,7	23,8	0,304

Odvisnost količine razkrojnega ogljika in deleža razkrojnega CO od količine železovega prahu je skoraj linearna, kar kaže, da se s povečanjem mase proporcionalno poveča tudi število aktivnih mest na površini železa. Vendar je pri manjših

količinah železa nastalo relativno več razkrojnega ogljika, kot pri večjih. To velja posebno za masi 1 in 2 grama. Železni prah smo za poskuse nasuli



Slika 2

Odnos med težo in odstotkom razkrojnega ogljika ter časom trajanja poskusa (— % C, --- [g])

v keramično ladjico in pri večjih masah verjetno CO ni imel prostega dostopa do prahu na dnu ladjice, kot ga je imel na površini.

Slika 2 kaže odvisnost količine razkrojnega ogljika od trajanja prevajanja CO (5 litrov CO/h) preko 2 g železovega prahu pri temperaturi 550° C.

Po dveh urah prevajanja se količina razkrojnega ogljika v pogojih poskusov praktično ni več spreminjala. Površina železa se je zasitila z ogljikom; ogljika pa je bilo 37,5 % od celotne končne mase preizkušanca.

Količina razkrojnega ogljika je odvisna od količine CO, ki ga v časovni enoti prevajamo preko železovega prahu. V tej seriji so ostali vsi pogoji prejšnjih poskusov nespremenjeni; spreminjali smo le pretok plina. Rezultate podaja tabela 2.

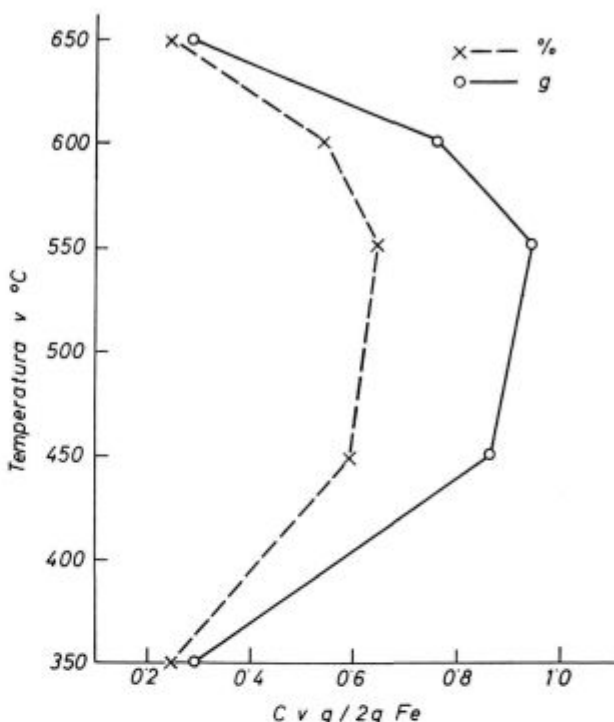
Tabela 2 — 550° C, 2 g Fe

Količina plina (l/h)	Masa izločenega ogljika (g)	% C	Izkoristek CO (%)
2	0,294	12,8	27,6
5	0,740	27,0	27,6
8	0,889	30,5	19,8

Povečanju količine plina, ki jo prevajamo preko železovega prahu sledi povečanje količine razkrojnega ogljika, vendar ta odvisnost ni linearna in se z večjo količino plina razkrojnega ogljika relativno zmanjšuje, kar kaže tudi relativno manjši odstotek izkoriščenega CO.

Odvisnost količine razkrojnega ogljika od temperature, pri kateri poteka reakcija, kaže naslednja serija poskusov.

8 litrov CO/h smo prevajali preko železnega prahu 1 uro. Rezultate kaže slika 3.



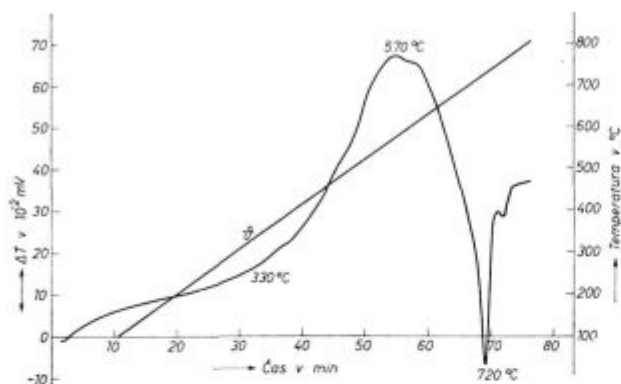
Slika 3

Odvisnost teže in % razkrojnega ogljika od temperature

Slika 3 kaže, da je optimalna temperatura za razkroj ogljika okrog 550° C. Da bi to temperaturo določili bolj natančno, smo se poslužili diferenčne termične analize. Poskus smo izvedli tako, da smo zapisovali razliko temperature med interno snovjo in železovim prahom, skozi katera smo prevajali CO. Dobljeni termogram kaže slika 4.

Med 330 in 350° C začne krivulja naglo rasti in doseže maksimum pri 570° C. Po tej temperaturi krivulja naglo pade. Pri 720° C kaže oster minimum in se nato vrne na ničelno črto. Po poskusu je bil vzorec prekrit s sajami. Razkroj CO začne torej potekati intenzivno pri okrog 340° C in doseže največjo hitrost pri 570° C; kar potrjuje rezultate na sliki 4.

Na izločanje razkrojnega ogljika vplivajo tudi tuje primesi, ki so primešane ogljikovemu monoksidu. Kot primer navajamo le tabelo 3, ki kaže, kako vpliva na razkroj ogljikovega monoksida dodatek vodika.



Slika 4

Termogram DTA za razkroj CO v prisotnosti železovega prahu

Tabela 3 — Količina ($\text{CO} + \text{H}_2$) je 8 l/h, 2 g Fe

Temperatura (CO/H_2) °C	Količina izločenega ogljika (g)			
	100/0	75/25	50/50	25/75
450	0,8686	0,5864	0,3416	0,2262
550	0,9420	0,7064	0,5658	0,4236
600	0,7680	0,6004	0,5120	0,3840
650	0,2946	0,6302	0,5940	0,3946

Temperatura razkroja CO se z dodatkom vodika razširi proti višjim temperaturam. Vse do 650°C ni izrazitega maksimuma izločanja. Podobne rezultate navajajo W. Baukloh - E. Spetzler² in po S. T. Rostovcevu in L. N. Rudenku, O. A. Esin³, vendar slednji za redukcijo Fe_2O_3 s CO, kateremu so dodajali H_2 . Avtorja ugotavljata, da vpliva primešani vodik tako, da nastaja pri redukciji z njim bolj aktivno, katalitično bolj sposobno reducirano železo kot pri redukciji s CO. Na drugi strani pa vodik lahko reducira ponovno CO_2 v CO in omogoča s tem dodatno izločanje razkrojnega ogljika. To drugo velja predvsem v našem primeru, ko nismo reducirali železne rude in se količina železovega prahu med poskusom praktično ni spreminjala.

POJAV RAZKROJNEGA OGLJIKA PRI REDUKCIJI ŽELEZOVH RUD

Pojav razkrojnega ogljika smo študirali ob redukciji limonitne rude. Pri tem smo izvedli dve seriji poskusov. V prvi smo rudo segreti do 450°C, odpravili iz nje kristalno vodo, vezano na limonit in jo nato reducirali s CO pri različnih temperaturah. V drugi seriji smo reducirali surovo rudo s CO pri različnih temperaturah in študirali vpliv velikosti rudnega zrna na količino razkrojnega ogljika.

Za prvo serijo smo uporabili rudo z analizo: Fe_2O_3 — 69,81 %, FeO — 3,78 %, SiO_2 — 7,35 %, CaO — 1,01 %, MgO — 2,72 %, Al_2O_3 — 0,41 %, MnO 1,62 %, P_2O_5 — 0,068 %, S — 0,17 %, izgube pri žarenju — 13,00 %, poroznost 13,70 %. (Ta poroznost pa po dehidraciji rude še naraste).

Poskusi so trajali: 30, 60, 120 in 180 minut pri temperaturah: 400, 500, 550, 600 in 700°C. Hitrost pretoka plina je bila 4 litre/uro, masa posameznih vzorcev 5 gramov.

Rezultate prve serije poskusov kaže tabela 4.

Tabela 4 — Redukcija limonita, zrno 2 mm, atmosfera CO, 4 l/h, masa 5 g

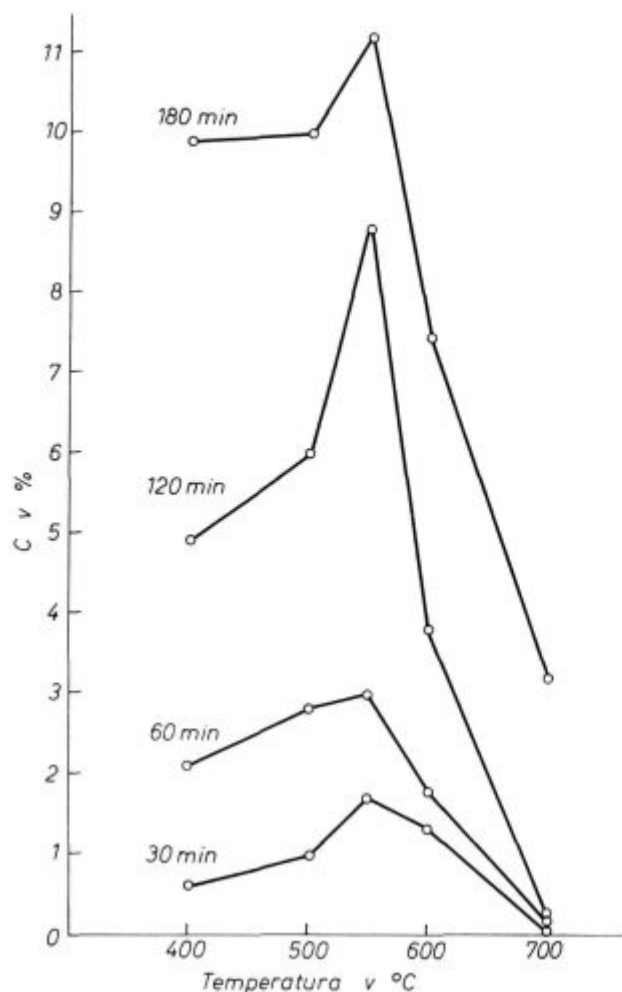
Temperatura (°C)	Čas (min)	Fe_{red}	Stopnja redukcije (%)	C (%)
400	30	0,45	11,1	0,70
	60	0,38	16,3	2,09
	120	0,65	19,4	4,96
	180	0,38	24,8	9,92
500	30	0,35	9,1	1,075
	60	0,38	12,1	2,82
	120	0,53	16,0	6,07
	180	0,44	29,1	10,06
550	30	0,43	12,2	1,82
	60	1,65	14,5	3,02
	120	2,53	27,0	8,97
	180	10,94	36,9	11,39
600	30	7,40	24,3	1,73
	60	15,24	30,1	1,69
	120	17,16	40,5	3,75
	180	18,63	55,9	7,41
700	30	—	17,45	0,055
	60	14,76	44,5	0,18
	120	41,98	70,3	0,225
	180	56,50	83,7	3,17

Rezultati, zbrani v tabeli 5, so narisani na slikah 5, 8 in 9.

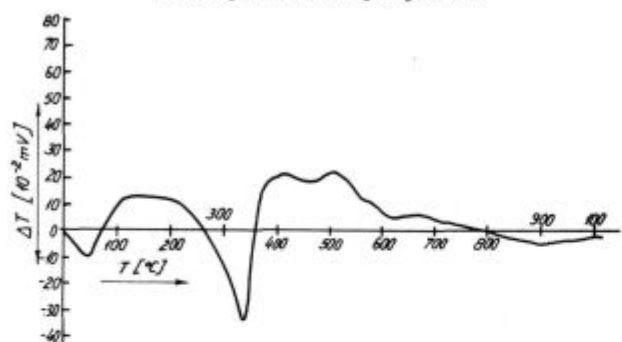
Količina ogljika, ki se izloči iz CO z rastočo temperaturo raste vse do 550°C, po tej temperaturi pa hitro pade (slika 5). To potrjujejo tudi slike 6 in 7. Slika 6 kaže termogram DTA dehidracije ljubijskega limonita v zračni atmosferi. Po izparetju kristalne vode med 150...400°C krivulja ne kaže več izrazitih odklonov. Med 400 do 600°C je še rahel endotermni odklon, ki kaže da je v rudi manjša količina siderita, nadaljni odkloni pa kažejo na magnezijev oziroma kalcijev karbonat.

Slika 7 pa je termogram diferenčno termične analize redukcije iste rude s CO. Prvi endotermni odklon od ničelne črte, med 150...320°C je nastal zaradi dehidracije limonita. Sledi močan egzotermni odklon z maksimumom pri okrog 450°C. Ta je nastal zaradi redukcije železovega oksida in istočasno potekajoče reakcije razkroja CO. Sledijo endotermni odkloni, ki so posledica delne redukcije železovih oksidov z razkrojnim ogljikom. Pri okrog 900°C je bil limonit popolnoma reduciran.

Rezultati DTA potrjujejo sliko 5, le da je maksimum izločanja razkrojnega ogljika pomaknjen k temperaturi okrog 450°C.



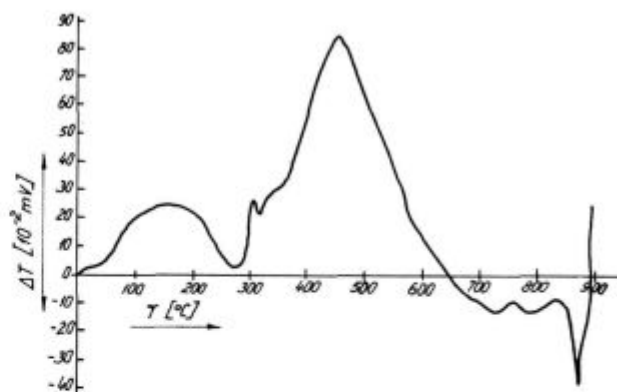
Slika 5
Vpliv temperature na količino razkrojnega ogljika med redukcijo limonita Ljubije s CO



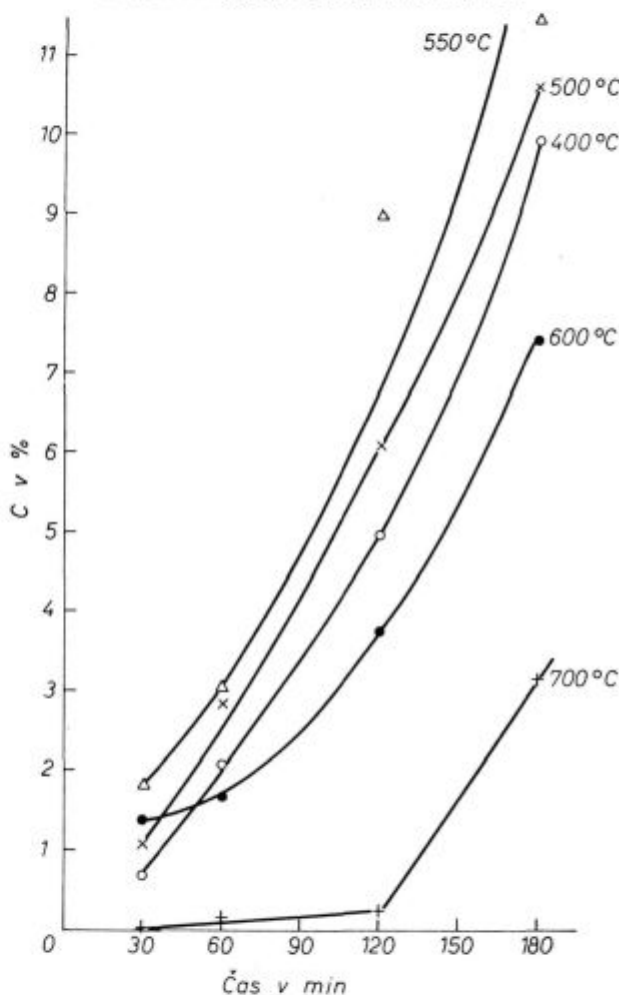
Slika 6
DTA termogram dehidracije ljubijskega limonita

Naslednja slika (slika 8) kaže odvisnost količine razkrojnega ogljika od časa redukcije s CO.

Pri vseh temperaturah, pri katerih so bili izvršeni poskusi, razen pri 700° C raste količina ogljika s časom skoraj linearno. Vendar moramo pri tem upoštevati, da se ob redukciji istočasno z naraščanjem količine ogljika, reducira železov oksid in da zato masa vzorca relativno pade. Odstotek razkrojnega ogljika se nanaša na vsakokratno maso reduciranega vzorca.

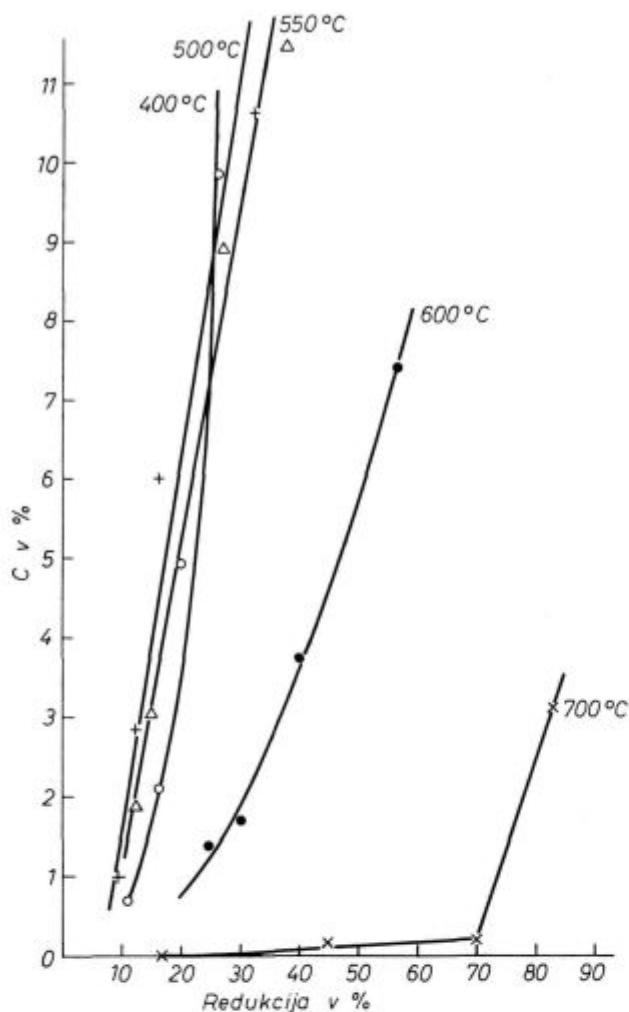


Slika 7
DTA redukcije ljubijskega limonita s CO



Slika 8
Odvisnost količine razkrojnega ogljika od časa redukcije

Iz tabele 4 in slike 9 vidimo tudi, da do 550° C stopnja redukcije bistveno ne vpliva na količino razkrojnega ogljika. To lahko pripišemo predvsem majhni koncentraciji kovinskega železa pri redukciji do omenjenih temperatur. Večja količina razkrojnega ogljika pri temperaturah 600 in 700° C pa je posledica večje količine kovinskega železa, ki nastaja pri redukciji pri teh temperaturah. Vendar pa so količine razkrojnega ogljika pri teh tempe-



Slika 9

Odvisnost količine razkrojnega ogljika od stopnje redukcije

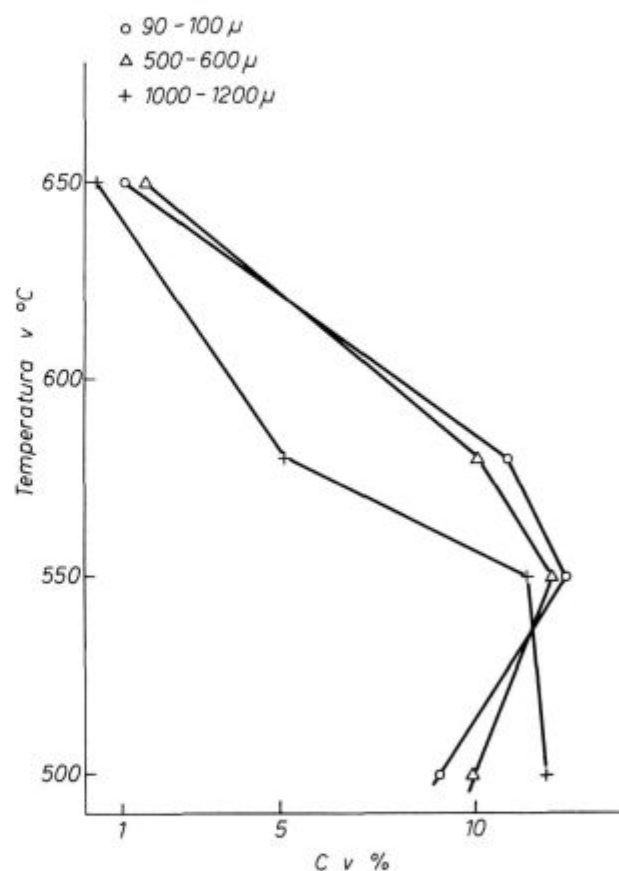
Tabela 5 — Redukcija s CO, plinski tok 5 l/h

Temperatura (°C)	Velikost zrna (μ)	Fe _{tot} (%)	Stopnja redukcije (%)	Razkrojni C (%)
500	90 ... 100	0,26	20,6	9,01
	500 ... 600	0,20	17,2	10,07
	1000 ... 1200	0,26	21,8	11,88
550	90 ... 100	23,0	62,2	12,13
	500 ... 600	17,31	45,3	11,84
	1000 ... 1200	15,78	40,3	11,22
580	90 ... 100	31,92	67,0	10,75
	500 ... 600	43,95	78,5	9,97
	1000 ... 1200	64,64	94,1	5,08
650	90 ... 100	72,80	97,0	0,97
	500 ... 600	74,74	100,0	1,52
	1000 ... 1200	72,96	95,3	0,18

raturah relativno majhne, ker so termodinamični pogoji za nastajanje razkrojnega ogljika manj ugodni kot pri temperaturah okrog 550°C.

V drugi seriji poskusov z ljubijskim limonitom smo izbrali tri različne velikosti zrna. 4 grame rudnega vzorca smo 1 uro žarili pri določenih temperaturah v atmosferi CO. Rezultate kaže tabela 5.

Iz tabele posnemamo sliko 10, ki kaže odvisnost odstotka ogljika od temperature za različne velikosti zrna. Zrna med 90 ... 100 μ in 500—600 μ kažejo skoraj enako odvisnost med količino ogljika in temperature. Količina ogljika v zrnih velikosti 1000 ... 1200 μ se nekoliko razlikuje od ostalih. Pri 550°C ni izrazitega maksimuma. Največja hitrost izločanja razkrojnega ogljika je tudi pri redukciji limonita iz Ljubije pri okrog 550°C in to brez ozira na velikost zrna.



Slika 10

Odnos med temperaturo in količino razkrojnega ogljika za tri različno velika zrna

Relativno slabo odvisnost količine razkrojnega ogljika od velikosti zrna potrjuje tudi serija poskusov s hematitom, ki je imel sestavo: Fe₂O₃ — 67,91 %, FeO — 0,66 %, SiO₂ — 29,16 %, Al₂O₃ — 0,54 %, MgO — 0,14 %, CaO — 0,23 %, MnO — 0,18 %, P₂O₅ — 0,11 %, S — 0,09 % in žarilne izgube: — 1,06 %. Hematit je relativno čist, SiO₂ je predvsem ločen od hematita in se nahaja v obliki kvarčnih zrn. Rezultate te serije kaže tabela 6.

Tabela 6 — Redukcija hematita s CO, 5 l/h

Temperatura (°C)	Zrno, velikost (μ)	Fe _{kov} (%)	Stopnja redukcije (%)	C (%)
500	90 ... 100	18,48	36,8	8,63
	500 ... 600	18,68	46,3	9,16
	1000 ... 1200	18,82	44,8	8,71
550	90 ... 100	25,75	45,5	5,39
	500 ... 600	26,82	65,2	6,06
	1000 ... 1200	24,83	53,2	6,64
580	90 ... 100	28,04	52,8	1,96
	500 ... 600	24,06	54,7	4,26
	1000 ... 1200	29,90	63,7	3,43

Ker je ruda kompaktna in kristalinična, ni bistvenih razlik med stopnjami redukcije za različne velikosti zrna. Iz tabele 6 sledi, da se pri temperaturi 500°C izloči več razkrojnega ogljika, kot pri 580°C, čeprav je v tem primeru pod enakimi pogoji kot pri limonitu Ljubija več kovinskega železa in je npr.: pri 550°C stopnja redukcije skoraj enaka je ogljika manj, kot pri limonitu. Mislimo, da je razkrojnega ogljika zato manj ker je hematit bolj kompakten kot limonit, oziroma ker ima limonit veliko večjo reakcijsko površino, ki favorizira kinetično naravo poteka redukcije. To pomeni, da poteka redukcija praktično istočasno po vsem kosu rude vsaj pri velikostih zrn, ki smo jih preiskovali, dočim prevladuje pri hematitu, ki je bolj kompakten zonalno napredovanje redukcije.

To smo potrdili še s poskusi z magnetitom iz Kirunavaare. Pod sicer enakimi pogoji smo dosegli največ okrog 4 % Fe_{kov} in 4,83 % ogljika pri 550°C. Pri 500°C je maksimalna količina razkrojnega ogljika, ki smo jo zabeležili 0,74 % pri 0,6 % Fe_{kov}. Pri temperaturah nad 550°C smo dobili tako malo razkrojnega ogljika, da pri teh temperaturah nismo več raziskovali.

VPLIV RAZKROJNEGA OGLJIKA NA POTEK REDUKCIJE

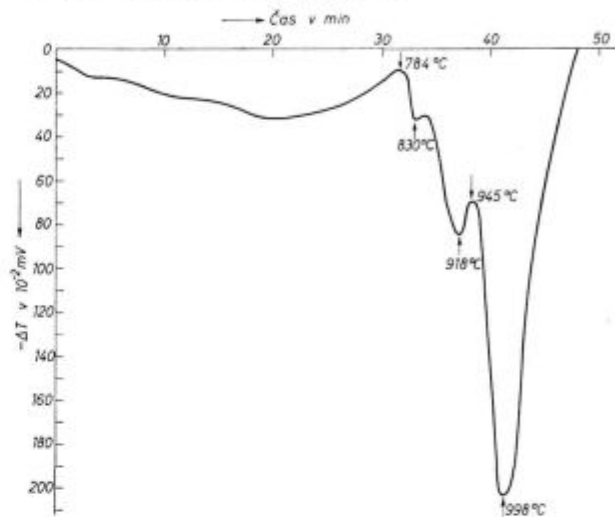
Da bi ugotovili, do kolike mere je razkrojni ogljik udeležen pri procesu redukcije smo v naslednjih poskusih študirali v koliki meri lahko razkrojni ogljik reducira rudo. Vzorce limonita smo delno reducirali eno uro s CO pri 450, 600, 750 in 950°C in jih nato ohladili v atmosferi čistega dušika.

Kemična analiza po redukciji pri 450°C je dala sledeče podatke: Fe_{kov} — 0,67 %; Fe⁺⁺ — 21,38 %; Fe⁺⁺⁺ — 32,68 %; C — 14,48 %; stopnja redukcije — 14,3 %.

Po enournem žarenju pri isti temperaturi v atmosferi čistega dušika se je delno reducirana ruda spremenila in imela sledečo sestavo: Fe_{kov} —

1,16 %; Fe⁺⁺ — 45,65 %; Fe⁺⁺⁺ — 13,72 %; C — 7,63 %; stopnja redukcije — 27,4 %.

Redukcijska stopnja je narasla od 14,3 na 27,4, medtem ko se je odstotek ogljika zmanjšal na 7,63. Za redukcijo se je porabilo približno polovico ogljika, kar potrjuje, da je ogljik aktivno sodeloval pri redukciji. Tudi v tem primeru je diferencialna termična analiza potrdila to ugotovitev. Pri 450°C delno reducirano rudo smo ogrevali s hitrostjo 10°C do 12°C na uro v dušikovi atmosferi in merili temperaturno razliko med rudo in inertno snovjo. Rezultate kaže slika 11.



Slika 11
DTA delno reduciranega ljubijskega limonita (450°C, CO)

Odklon za redukcijo Fe₂O₃ s trdnim ogljikom je manj izrazit, kot pri čisti, nereducirani rudi, ker je imela predreducirana ruda le 32,78 % Fe⁺⁺⁺. Redukcija Fe₂O₃ v FeO in FeO v Fe pa dajeta za obe stopnji karakteristične odklone, prva pri okrog 780°C, druga pri 945°C.

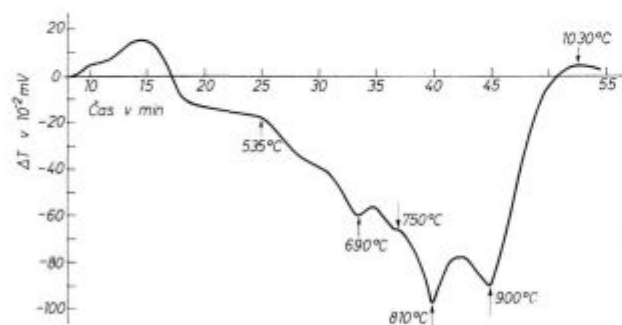
Nadaljne poizkuse smo izvedli na sledeč način. Limonit smo reducirali s CO pri 600, 750 in 900°C. Čas redukcije je bil 1 uro, količina plina je bila enaka kot pri prejšnjem poskusu. Po tej redukciji smo vzorce segrevali 1 uro pri istih temperaturah v dušikovi atmosferi. Rezultate teh poskusov kaže tabela 7.

Tabela 7 — Ogrevanje predreducirane rude 1 uro; N₂ atmosfera

Oznaka	Temperatura redukcije (°C)	Fe _{kov} (%)	Fe ⁺⁺ (%)	Fe ⁺⁺⁺ (%)	Fe _{cel} (%)	Red. (%)	C (%)
B	600	0,81	59,52	1,91	62,24	33,8	5,9
B ₁	600	45,55	21,13	0,96	67,64	87,0	2,6
C	750	69,9	2,91	1,41	74,22	96,9	2,14
C ₁	750	76,37	2,64	0,81	79,85	97,9	0,63
D	950	64,19	8,31	5,51	78,01	87,0	0,3
D ₁	950	70,83	6,77	2,28	79,88	92,5	0,0

Vzorci B, C in D so delno reducirani vzorci, dočim smo z B₁, C₁ in D₁ označili reducirane vzorce po enournem ogrevanju v dušikovi atmosferi. Najmočnejša je redukcija z razkrojnimi ogljikom pri 600°C, kar je razumljivo, saj je imel ta vzorec največ ogljika. Zanimivo je, da je stopnja redukcije s CO pri 950°C nižja od stopnje pri 750°C. Pri 950°C je ruda že deloma sintrala.

Rezultate teh poskusov smo skušali potrditi z DTA redukcije delno reduciranih vzorcev B, C in D. Naslednji termogrami kažejo to serijo poskusov. Vzorec B je dal termogram na sliki 12.

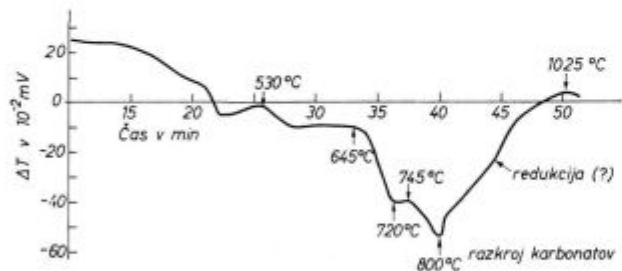


Slika 12

DTA predreducirane rude v dušikovi atmosferi

Značilna sta dva odklona: pri 810°C je razkroj CaCO₃, pri 910°C pa redukcija FeO v Fe. Vzorec je bil že prej deloma reduciran in je vseboval okrog 95 % železa vezanega s kisikom v obliki FeO. Odklon pri 900°C ni oster in je redukcija začela potekati že pri nižjih temperaturah. Pričakovali smo močnejši negativni odklon pri 950°C, vendar pa verjetno razkrojni ogljik ni zadostoval za redukcijo vsega oksida.

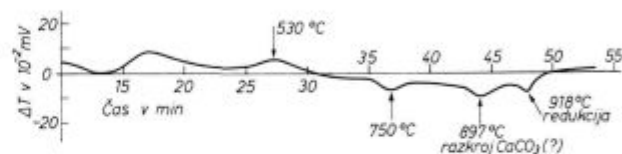
Termogram na sliki 13 kaže DTA izvedeno pod enakimi pogoji, kot na sliki 12. Vzorec je imel, pred ogrevanjem le 2,91 % Fe⁺⁺ in 1,91 % Fe⁺⁺⁺ ter 2,14 % ogljika. Zato nismo mogli pričakovati odklonov za redukcijo, ker so količine oksidov pa tudi ogljika premajhne, da bi dale izrazite odklone. Pač pa so relativno narastle količine karbonatov (Ca-Mg-Co₃). Ti povzročajo močan odklon pri 800°C. Odklon, ki naj bi predstavljal zadnjo stopnjo redukcije se komaj opazi.



Slika 13

DTA ogrevanje vzorca C v dušikovi atmosferi

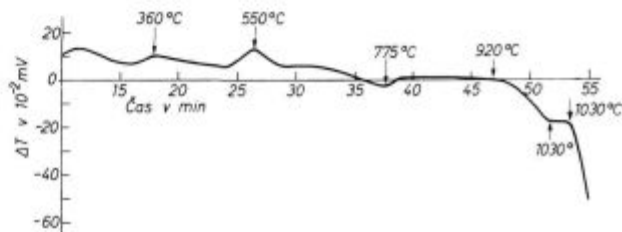
Slika 14 kaže DTA pri 950°C reduciranega vzorca, ki je po redukciji vseboval 8,31 % Fe⁺⁺ in 5,51 % Fe⁺⁺⁺ vendar samo 0,3 % C. Krivulja nima izrazitih odklonov. Odklon pri 918°C je nastal verjetno zaradi direktne redukcije.



Slika 14

DTA ogrevanje vzorca D v dušikovi atmosferi

Naslednjo sliko, sliko 15, navajamo za primerjavo s slikami 11, 12 in 13. Za redukcijo sušenega limonita smo izbrali razkrojni ogljik, dobljen z razkrojem CO na železovem prahu. Dodali smo ga 20 % in ga skrbno premešali z rudnim prahom. Odgovarjajoči termogram kaže, da začne intenzivna redukcija šele pri okrog 900°C, to je relativno pozno pri temperaturi, pri kateri reducira z železovo rudo grafit⁴.



Slika 15

DTA redukcije ljubijskega limonita s sajami

Razkrojni ogljik, ki se je izločal v rudi sami, je torej zaradi intimnega stika z rudo bolj aktiven kot razkrojni ogljik, dobljen izven rude.

Termogrami DTA predreduciranih rud so pokazali, da lahko razkrojni ogljik, ako ga je v rudi dovoljna količina, močno vpliva na potek redukcije. Pri tem pa se pri redukciji železovih rud s CO ne razvijajo vedno enake količine razkrojnega ogljika. Močno vplivata na količino ogljika fizikalna in kemična zgradba rude.

V naslednji seriji poskusov smo primerjali ljubijski limonit, katerega kemično analizo smo že navedli. Njegova poroznost je 27 %, skepljati se začne že pri okrog 740°C. Točka sintranja v reduktivni atmosferi je pri 890°C.

Koščke rude smo reducirali najprej s CO eno uro pri 550°C in jih nato hitro ohladili do sobne temperature. Del vzorca smo analizirali, da bi ugotovili stopnjo redukcije in količino razkrojnega ogljika. Drugi del vzorca smo segrevali v atmosferi čistega dušika pri 600°C, tretji del pa pri 900°C.

Rezultate kaže tabela 8.

Tabela 8 — Ogrevanje predreducirane rude v atmosferi N_2

	Atmosfera	Fe_{tot} (%)	Fe^{++} (%)	Fe^{+++} (%)	Red. (%)	C^* (%)
predre-						
dukcija	CO	16,0	30,64	12,24	64,4	12,7
600° C	$N_2(C)$	27,26	31,81	8,73	70,2	5,8
900° C	$N_2(C)$	57,80	14,00	4,53	87,1	2,6

* celotni ogljik

V obeh primerih je med ogrevanjem predreduciranega vzorca razkrojni ogljik še dalje reducirala rudo. Pri 600° C je narasla stopnja redukcije za 5 %, pri 900° C pa kar za okrog 22 %. Redukcija je pri 900° C potekala znatno hitreje, kot pri 600° C, kar je razumljivo, saj so pogoji za potek direktne redukcije pri 900° C veliko bolj ugodni, kot za potek redukcije pri 600° C.

Kot drugo rudo smo izbrali hematit z analizo: Fe_2O_3 — 84,58 %, SiO_2 — 3,35 %, Al_2O_3 — 4,17 %, Mn_2O_3 — 1,2 %, CaO — 0,63 %, MgO — 0,30 %, P_2O_5 — 0,069 %, S — 0,044 %, izgube pri žarenju 5,60 %, poroznost: 21,1 %, točka sintranja 1100° C, začetek skepljanja 1000° C.

Ruda je bolj kompaktna kot ljubijski limonit; je bolj čista in deloma limonitizirana. Rezultate poskusov, dobljenih na popolnoma enak način kot v prejšnji seriji, kaže tabela 9.

Tabela 9 — Ogrevanje predreducirane hematitne rude v atmosferi N_2

	Atmosfera	Fe_{tot}	Fe^{++}	Fe^{+++}	Red. (%)	C^* (%)
predre-						
dukcija	CO	31,02	34,61	7,81	69,1	2,70
600° C	$N_2(C)$	36,91	31,52	7,12	71,9	1,56
900° C	$N_2(C)$	45,92	32,56	1,77	76,2	0,208
600° C	$N_2(C)$	35,84	33,52	6,29	71,4	1,00
900° C	$N_2(C)$	43,49	34,26	2,38	74,5	0,56

* celotni ogljik

Tudi hematit se je pri segrevanju v dušikovi atmosferi reducirala od prvotnih 69 % stopnje redukcije do 72 % in 71,4 % pri 600° C in do 76,2 % in 74,5 % pri 900° C. Razlika v napredovanju redukcije je pri tej rudi znatno manjša, kot pri ljubiskem limonitu. Prav tako je tudi količina razkrojnega ogljika, ki je nastal pri predredukciji manjša v primerjavi v prejšnji seriji.

Zanimivo je, da je količina kovinskega železa v primeru redukcije hematita večja, kot v primeru redukcije limonita in je kljub temu količina razkrojnega ogljika manjša, kar govori proti katalitičnemu vplivu železa, ki nastaja med redukcijo. Pojav tolmačimo s tem, da je odločilna za izločanje razkrojnega ogljika tudi poroznost in z ugotovljenim dejstvom, da se je pri redukciji limonita nastalo kovinsko železo razdelilo skoraj enakomerno po vsem preseku rudnih delcev, dočim je potekala redukcija hematita predvsem zonalno.

Poskusi z varilno žilindro, ki je imela analizo: Fe_2O_3 — 30,48 %, FeO — 61,10 %, SiO_2 — 3,2 %, Al_2O_3 — 1,30 %, Mn_2O_3 — 0,68 %, MgO — 0,80 %, P_2O_5 — 0,80 %, S — 0,143 %; poroznost: 7,4 %, začetek skepljanja — 750° C, točka sintranja 1050° C, so dali rezultate, ki jih navajamo v tabeli 10.

Tabela 10 — Ogrevanje predreducirane varilne žilindre v atmosferi N_2

	Atmosfera	Fe_{tot}	Fe^{++}	Fe^{+++}	Red. (%)	C^*
predre-						
dukcija	CO	0,52	47,07	25,74	42,7	0,15
600° C	$N_2(C)$	1,17	50,20	23,34	44,7	0,06
900° C	$N_2(C)$	2,88	47,55	23,23	45,10	—

Po računu za stopnjo redukcije, ki smo ga uporabili za prvi dve rudi je stopnja redukcije preden smo žilindro predreducirali bila že 35,3 %, kar pomeni, da je pri 550° C v atmosferi CO v eni uri napredovala redukcija le za okrog 7,4 %. Pri 600° C redukcija po enournem žarenju v dušikovi atmosferi sploh ni napredovala, prav tako tudi pri 900° C. Stopnja redukcije se razlikuje od predreducirane rude le za 2 %. Večjih sprememb nismo niti pričakovali, saj v predreducirani varilni žilindri praktično ni bilo razkrojnega ogljika.

DISKUSIJA O REZULTATIH IN SKLEPI

Teoretično je trdni ogljik potencialni reducent za železove okside pri vseh temperaturah v plavžu. Toda reakcija med trdnim koksom in trdno kosovno rudo je veliko počasnejša kot reakcije med plinskim reducentom CO, H_2 in trdno rudo. Proces poteka samo na kontaktnih površinah med koščki koksa in rude ter je zato hitrost te vrste redukcije odvisna predvsem od difuzijskih procesov ob kontaktnih mestih. Ti difuzijski procesi so iz kinetičnih ozirov zelo počasni; zato postane redukcija s trdnim ogljikom intenzivna šele med 1100° C do 1200° C, ko se rude zmehčajo. Vse do okrog 900° C temperature prevladuje v plavžu indirektna redukcija, tj. redukcija s CO. Vendar lahko ogljik znatno prispeva k intenzivnosti redukcije že pri nižjih temperaturah in to ob navzočnosti katalizatorja, ko postane CO nestabilen in razpade po znani

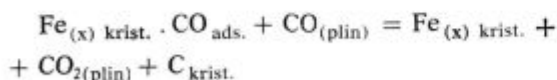
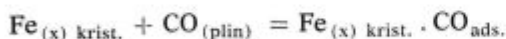
reakciji $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$. Ta ogljik se nabira v zelo fini obliki na rudnih delcih in v rudnih porah, pride v intimen kontakt z rudo in povzroča, da začne potekati redukcija že pri nižjih temperaturah, kot redukcija z metalurškim koksom. Ogljik, ki nastaja pri razkroju CO se izloča v zelo finih kristalnih zrnih z velikimi površinami.

Po V. I. Danilovu⁵ imajo kristali razkrojenega ogljika po obeh kristalnih oseh, ako je ta izločen pri 550° C, 150 ... 160 Å, pri 400° C, 35 ... 40 Å.

Vendar ta oblika razkrojnega ogljika ni stabilna, ker ima zaradi velikih površin višjo prosto entalpijo, kot stabilna oblika, grafit. Zato preide ta amorfno oziroma kristalinično izločen ogljik v grafit, ki je termodinamično stabilna oblika.

Serijske poskusi v katerih smo raziskovali katalitičen vpliv železovega prahu na razkroj so pokazale, da železov prah katalizira nastajanje C.

Po P. V. Geldu in O. A. Esinu⁶ poteka razkroj CO na sledeč način:



V prvi fazi se na površini železa adsorbira CO, v drugi fazi pa CO razbije ta adsorbirani kompleks in se spoji s kisikom. Pri tem nastane CO₂, ogljik pa ostane na površini železa.

Na količino razkrojnega ogljika vpliva pri redukciji poleg količine nastalega kovinskega železa še mineraloška zgradba in kemična sestava rude.

Prav tako so pokazali poskusi, da se na bolj poroznih rudah izloči iz CO več razkrojnega ogljika, kot pri manj poroznih.

Vpliv velikosti zrna na stopnjo redukcije in količino razkrojnega ogljika smo študirali s tremi različnimi velikostmi zrn med 900 do 1200 mikro-

nov. Med tremi velikostmi zrn, ki smo jih študirali ni bistvene razlike niti v stopnji redukcije, niti v količini razkrojnega ogljika.

Na količino razkrojnega ogljika vpliva tudi stopnja čistosti CO.

Dodajanje vodika k ogljikovemu monoksidu je pokazalo, da se temperatura optimalnega razkroja CO pomakne k višjim temperaturam.

Vodik verjetno vpliva na dva načina. Pri redukciji železovih rud z vodikom nastaja že pri nižjih temperaturah kot pri redukciji z ogljikovim monoksidom fino, voluminozno kovinsko železo, poleg tega pa lahko vodik pri razkroju nastali CO₂ ponovno reducira v CO. Zato se proces razpada razširi proti višjim temperaturam.

Razkrojni ogljik sodeluje pri redukciji železovih rud. Njegovo delovanje pa je odvisno od temperature pri kateri reducujemo rude ter od količine, ki se pri redukciji s CO izloči v porah rude; ta pa je odvisna od poroznosti rude.

Da razkrojni ogljik aktivno sodeluje pri redukciji železovih rud smo dokazali z redukcijskimi poskusi in z DTA predreduciranih rudnih vzorcev v dušikovi atmosferi.

Raziskave je omogočil Sklad Borisa Kidriča v Ljubljani, za kar se na tem mestu najlepše zahvaljujemo.

Literatura

1. H. Schenck — Physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse, Springer Verlag, 1932, Berlin.
2. W. Baukloh, E. Spetzler: Einfluss gasförmiger Beimengungen auf den Zerfall von Kohlenoxyd; Arch. Eisenhüttenwesen, 6. (1939).
3. O. A. Esin, P. V. Geld: Fizičeskaja himija metallurgičeskijh procesov. Čast 1, Metallurgizdat, Sverdlovsk, 1962.
4. B. Dobovišek: Uporabnost DTA za preiskavo trdnih goriv, RMZ, 1957, št. 1.
5. Danilov V. I., A. M. Zubko: Dokladi AN, SSSR, 1952, zv. 82, št. 3.
6. P. V. Geld, O. A. Esin: Izvestji AN, SSSR, OTN, 1946, št. 6.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Reduktion der Eisenerze und Agglomerate mit CO erscheint an der Oberfläche und in den Poren der Erzstücke Graphit welcher unter gewissen Bedingungen die Stückchen nicht nur überdeckt, sondern auch durchtränkt. Die Menge dieses Graphites ist von der Temperatur und von der Dauer der Reduktion, von der Menge und Art des Katalisators, Grösse der aktiven Oberfläche der Erzteilchen, u. s. w. abhängig.

Die veröffentlichte Arbeit bearbeitet Anfangs die Zersetzung des Kohlenmonoxids am Eisenpulver; eine Versuchsserie, bei welcher bei verschiedenen äusseren Bedingungen, der Zersetzungsverlauf und der katalytische Einfluss bei der Eisenreduktion verfolgt worden ist. Um den Einfluss des Gefüges und der Porigkeit der Eisenerze auf die Ausscheidungsgeschwindigkeit des Kohlenstoff aus CO feststellen zu können, wurde die Teilreduktion an fünf verschiedenen Eisenerzsorten wie: Limonit, zwei Sorten Hematit, Magnetit und Walzzunder studiert. Die Versuchsergebnisse zeigten an stark porigen Limonit bei einstun-

digen Glühen bei 550° C 11—13 % Zersetzungskohlenstoff bei den kompakter Hematiten rund 9 % und bei Magnetit 4,8 % C.

Der Zersetzungskohlenstoff, welcher bei der Reduktion der Eisenerze mit CO entsteht, wirkt bei der Reduktion schon bei niederen Temperaturen (450° C) mit, was sowohl die Erwärmungsversuche in CO vorreduzierten Erze und die differentiale thermische Analyse derselben Proben in der Stickstoffatmosphäre bestätigten. Während der in Erzteilchen ausgeschiedene Graphit ein guter Reduzent ist, benimmt sich den Erzteilchen beigemischte Zersetzungsgraphit (gewonnen bei der Zersetzung des CO am Eisenpulver) wie wenn der Erz mit Elektrodengraphit reduziert wurde. In diesem Fall fängt eine intensive Reduktion mit Graphit erst bei etwa 900° C an. Trotz intensiven Mischens kann man den Zusetzungsgraphit und das Erz nicht in so engen Kontakt bringen wie das bei der Ausscheidung des Zersetzungsgraphites in den Erzteilchen von selbst geschieht. Die Wirkung des Zersetzungsgraphites ist aber auf die niedrigen Temperaturen begrenzt und beeinflusst deshalb vordem die Prozesse im oberen Teil des Hochofenschachtes.

SUMMARY

In reduction of iron ores and agglomerates with CO, graphite appears on the surface of ore particles, and it does not only cover the particles but under certain conditions it also impregnates them. The amount of this graphite depends on the temperature and duration of the reduction, on amount and type of catalyst, on the size of active surface of ore particles, etc.

In its introduction the published paper treats the dissociation of carbon monoxide in iron powder; and then it presents a series of experiments which under different external conditions study the course of dissociation and influence of catalysts during the reduction of metal iron. In order to determine the influence of structure and porosity of iron ores on precipitation rate of solid carbon from CO, partial reduction of five different ore types: limonite, two types of hematite, magnetite, and weld scale, was studied.

Experimental results showed that even 11 to 13 % of deposited carbon appeared in very porous limonite after

1 hour heating at 550° C, while in more compact hematite this amount was about 9 %, and in magnetite only 4.8 % of carbon.

The deposited carbon, appearing in CO reduction of iron ores, intensively cooperates in reduction at relatively low temperatures (450° C) what was confirmed by experiments of heating ores partially reduced in CO, and by DTA of the same samples in the nitrogen atmosphere. While the graphite precipitated in ore particles is a very good reducing agent, the deposited graphite (obtained by dissociation of CO in contact with iron powder) added to ore particles behaves like the ore was reduced by electrode graphite. In this case the intensive reduction by graphite does not take place until 900° C. Though intensively mixed the deposited graphite and ore cannot come in such a good contact as when graphite precipitates on iron ore particles. Activity of the deposited carbon is limited to relatively low temperatures, and this carbon has influence mainly on the processes in the upper part of the blast furnace shaft.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При редуции железной руды и агломерата с СО на поверхности и в порах частиц руды появляются осаждения графита, который при определенных условиях не только перекрывает но даже пропитывает частицы руды. Количество этого графита зависит от температуры и продолжительности редуции, от количества и сорта катализатора, величины активной поверхности частиц руды и т.д.

В введении рассмотрено распадение СО при помощи железа в форме порошка, затем рассмотрена серия опытов которые при различных внешних условиях следят за процессом разложения и каталитического влияния при редуции металлического железа. Чтобы определить влияние структуры и пористости руды на быстроту выделения твердого углерода из СО изучали неполную редуцию на 5 образцах различного сорта железной руды: на лимоните, 2 сорта гематита, магнетите и сварочном шлаке. Результаты опытов показали, что при весьма пористом лимоните, при температуре 550° Ц и отжига в продолжительности одного часа оказалось 11—13 % разложенного углерода; при более ком-

пактном гематите прибл. 9 % а при магнетите 4.8 % С. Разложенный углерод получен при редуции железной руды при помощи СО интенсивно участвует при редуции даже при сравнительно низких температурах (450° Ц); это подтверждено опытами нагревания редуцированной железной руды в атмосфере СО и последующим анализе тех же образцов в атмосфере азота. В то время как графит выделен в частицах руды очень хороший редуцент, графит получен при помощи редуции СО с порошком железа в процессе редуции ведет себя также как электродный графит. В этом случае интенсивная редуция с графитом наступает лишь прибл. около 900° Ц. Также, несмотря на интенсивное перемешивание не удалось довести графит и железную руду в такой тесный контакт как это случалось с графитом разложенным в частицах железной руды.

Действие разложенного графита ограничено на сравнительно низких температурах и поэтому в процессе доменной печи играет роль лишь в верхней части шахты.