

Odpadno blato iz proizvodnje žveplene kisline kot sekundarna surovina

UDK : 669.054.83

ASM/SLA : A8

Bogdan Zalar, I. Naraks, J. Wohinz

Specifičnosti odpadnega blata iz proizvodnje žveplene kisline, ca. 4,6 % S v obliki CaSO_4 , vlažnost od 34—41 % in fina zrnatost, preprečujejo homogenizacijsko mešanje s piritnimi ogorki in povzročajo pri tem lokalne skupke iz samega blata. Ti ohranijo svojo obliko tudi pri peletizaciji in obdržijo svoje lastne fizikalne lastnosti. Članek obravnava rezultate raziskav o možnostih vključitve tega odpadnega materiala z omenjenimi specifičnimi lastnostmi v tehnologijo predelave piritnih ogorkov za potrebe v železarski industriji.

UVOD

Pri sedANJI proizvodnji žveplene kisline v Celju dobivamo stranske proizvode: piritne ogorke (ca. 48.000 t/leto), odpadno nevtralizacijsko blato (ca. 6.000 t/leto) in iz novih industrijskih naprav t. i. ferosulfatne ogorke (ca. 42.000 t/leto). O možnostih najoptimalnejšega izkoriščanja piritnih ogorkov v proizvodnji železa in jekla ter svinca so izdelane številne raziskave z zaključnimi industrijskimi poskusi in rentabilnostnimi izračuni.^{1,2}

Odpadno blato iz nevtralizacijskih bazenov naprav za proizvodnjo žveplene kisline je po vsebnosti železa podobno piritnim ogorkom, razlikuje pa se delno v kemijskih lastnostih in ima povsem specifične fizikalne lastnosti. Z ozirom na relativno majhne razpoložljive letne količine odpadnega blata bi bilo ekonomsko neutemeljeno uvajati kakršenkoli dodaten tehnološki postopek, ki bi posebej pripravljaj ta material za nadaljnje izkoriščanje. Zato je ideja o možnosti vključitve tega materiala

v tehnološke postopke priprave piritnih ogorkov realna. Vendar omenjene specifične fizikalne lastnosti in dejstvo, da vsebnost ca. 7 % H_2SO_4 v blatu zahteva sedaj v obratu nevtralizacijo z apnom, bistveno vplivajo na dosedaj raziskane postopke.

Raziskave uporabnosti in ocena ferosulfatnih ogorkov iz novih industrijskih naprav so v teku.

IZVOR ODPADNEGA BLATA

Kakor dobimo priritne ogorke iz prve faze prženja piritnih koncentratov pri proizvodnem procesu pridobivanja žveplene kisline, dobimo tudi obravnavano blato iz tega ciklusa proizvodnje, in sicer iz pralnih stolpov in elektrofiltrov, ki opravljajo funkcijo dokončnega čiščenja SO_2 -plinov. Ker izvira tako nastalo odpadno blato iz iste osnovne surovine kot piritni ogorki, bi naj bile kvalitativne lastnosti zelo blizu lastnostim piritnih ogorkov.

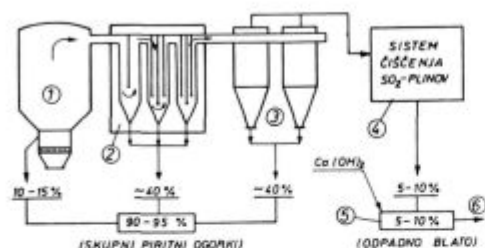
Od skupnih ogorkov piritnih koncentratov (sl. 1) jih direktno iz pražilnega reaktorja dobimo ca. 10—15 %, iz rekuperacijskega parnega kotla ca. 40 % in iz ciklonov tudi ca. 40 %. Vse skupaj vodimo v zbirne bunkerje za piritne ogorke. Se ca. 5—10 % finih delcev piritnih ogorkov vstopa skupno z vročimi SO_2 plini naprej v sistem čiščenja. Najprej v prvi pralni stolp, kjer se navlažijo in ohladijo s pomočjo razredčene pralne kisline. Po izstopu iz stolpa vodimo pralno kislino skozi usedalce blata, kjer se dekantira in v mešalni hladilnik, kjer se pralna kislina ponovno ohladi do željene temperature in vrača v krogotok. V usedalce blata običajno vodimo tudi izpiralno tekočino iz drugega pralne stolpa in še redkeje (samo ob remontih) izpiralno tekočino iz mokrih elektrofiltrov.

Iz usedalcev nadalje vodimo mokro blato v nevtralizacijski bazen, kjer dodajamo apneno mleko ($\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) z namenom nevtralizirati še vse-

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

Naraks Jože, dipl. teh. met., obratovodja pražarne in H_2SO_4 , Cinkarna Celje

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



Slika 1

Shematski tehnološki in kvantitativni prikaz izvora odpadnega blata iz prazilnega procesa pirinitnih koncentratov (1 — FS-reaktor, 2 — parni kotel, 3 — ciklona, 4 — čiščenje SO_2 plinov — opis v tekstu, 5 — nevtralizacijski bazen, 6 — končni zbirni bazen blata)

Fig. 1

Scheme of technological and quantitative presentation of the waste mud origin from the pyrite roasting process (1 — fluo-solid reactor, 2 — steam boiler, 3 — cyclons, 4 — SO_2 gas cleaning, 5 — neutralisation, 6 — final mud collection)

bovanih ca. 7 % H_2SO_4 . Dodajamo ca. 6 kg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na 1 t proizvedene H_2SO_4 . Iz tega bazena vodimo nevtralizirano blato v zbirne bazene na prostem.⁶

KEMIJSKE LASTNOSTI ODPADNEGA BLATA

Za nadaljno predelavo in uporabo pride v poštev nevtralizirano odpadno blato, ki se nabira v končnih zbiralnih bazenih. V nevtralizacijski bazen (sl. 1, 5) pride izprano »kislo« blato, kjer dodajamo $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Kemijska sestava tega blata (tabela 1) potrjuje domnevo, da je bil vzorec vzet, še preden je bila reakcija nevtralizacije dokončana. Vsebnost Ca je bila le nekoliko višja kot pri vzorcu skupnih pirinitnih ogorkov.

Odpadno blato iz končnega zbirnega bazena pa kaže že dve bistveni odstopanji v kemijski sestavi:

- vsebnost Ca je okoli 8 % in več ter
- vsebnost S_{tot} (oz. SO_4^{2-}) je okoli 4,6 %.

To dejstvo dokazuje, da je reakcija nevtralizacije $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ izvršena in da se je odpadnemu blatu primešal tudi Ca-sulfat.

FIZIKALNE LASTNOSTI ODPADNEGA BLATA

Zbiralni bazeni za odpadno blato ležijo na prostem. Blato se useda na dno bazena, nad njim pa stoji voda, bodisi od dežja, bodisi od vode, ki izhaja iz vodnega transporta. Ko smo pripravljali vzorec za določevanje vlage, smo predpostavljali, da se bo ta izločena voda pri vsaki nadaljnji eventualni uporabi odstranila. Takšno odpadno blato pa ima še vedno:

- vsebnost H_2O od 34,5 % — 41,5 %.

Vsekakor je to izredno visoka stopnja vlažnosti in neprimerna za vsak nadaljnji postopek predelave.

Tabela 1: Kemijske analize odpadnega blata v primerjavi z analizo pirinitnih ogorkov iz proizvodnje H_2SO_4 v Celju

Table 1
Chemical Analyses of Waste Mud Compared with Analyses of Pyrite Cinder of Sulphuric Acid Plant in Celje

	Skupni pirinitni ogorki	Odp. blato iz nevtral. bazena	Odp. blato iz končnega zbir. bazena
Fe_{tot}	57,05	55,10	47,50
FeO	4,35	4,40	3,60
Fe_2O_3	76,45	73,90	64,20
Zn	1,11	1,0	1,06
Cu	0,215	0,30	0,18
Pb	0,015	0,0280	0,0220
Sn	0,005	0,0050	0,0050
Sb	0,001	0,0035	0,0015
Cd	0,0035	0,0010	0,0010
Mn	0,0064	0,0090	0,0090
Ni	0,0023	0,0022	0,0020
Co	0,0016	0,0008	0,0004
Cr	0,0003	0,0007	0,0005
As	0,160	0,170	0,190
Ca	0,410	0,90*	8,70
Mg	0,058	0,080	0,520
Al	0,159	0,271	0,162
SiO_2	5,25	7,350	5,050
P_2O_5	0,035	0,040	0,035
TiO_2	0,084	0,092	0,072
S_{tot}	0,67	1,520	4,600
SO_4^{2-}	0,50	1,460*	4,530*

* — glej pripombo v tekstu

Sušenje blata ni problematično. Vendar se osušeno blato rahlo sprime v pogačo in je v takšnem primeru potrebna pred nadaljnjimi postopki razdrobitev. Sejalno analizo smo lahko iz tega razloga izdelali le po mokrem postopku.

Izredno fino zrnati karakteristiki odpadnega blata (tabela 2) v primerjavi s sejalno karakteristiko pirinitnih ogorkov ustreza relativno velika specifična površina. Podrobnejše preiskave so pokazale, da ima odpadno blato iz končnih zbirnih bazenov manjšo specifično površino kot blato iz nevtralizacijskega bazena (8060 g/cm^3); verjetno zaradi

Tabela 2: Nekatere fizikalne lastnosti odpadnega blata v primerjavi s piritnimi ogorki iz proizvodnje H_2SO_4 v Celju.

Table 2
Some Physical Properties of Waste Mud Compared with Those of Pyrite Cinder of Sulphuric Acid Plant in Celje.

	Skupni piritni ogorki	Odp. blato iz končnega zbir. bazena
Sejalna analiza		
+ 0,200 mm	2,60 %	—
+ 0,160 mm	—	1,22 %
+ 0,125 mm	7,90 %	—
+ 0,090 mm	17,73 %	1,69 %
+ 0,063 mm	22,38 %	1,64 %
+ 0,040 mm	29,32 %	1,10 %
— 0,040 mm	20,07 %	94,35 %
Specifična teža		
(kp/dm ³)	4,24	3,78
Specifična površina		
(g/cm ³)	2100	6481

tvorjenega $CaSO_4$, ki lahko že delno oblikuje majhne skupke posameznih zrn (podrobneje v nadaljnjih poglavjih).

REZULTATI POSKUSOV UPORABNOSTI ODPADNEGA BLATA

Z ozirom na specifične lastnosti odpadnega blata smo raziskave in poskuse razvrstili v tri osnovne skupine:

— v raziskave o možnosti uporabe samega nepredelanega, t. j. nesušenega odpadnega blata,

— v raziskave o možnosti uporabe predhodno sušenega odpadnega blata, ki bi se lahko mešalo v poljubnih, oz. zahtevanih količinah s piritnimi ogorki, s končnim ciljem skupne nadaljnje predelave in

— v raziskave o možnosti dodajanja nesušenega blata v določenih količinah suhim piritnim ogorkom, tudi s ciljem skupne predelave.

Pri številnih poskusih smo upoštevali že raziskovano tehnologijo izdelave fizikalno poboljšanih piritnih ogorkov, to je izdelave bentonitnih utrjenih peletov in tehnologijo izdelave fizikalno in kemično poboljšanih piritnih ogorkov, to je izdelavo klorirnih utrjenih peletov^{1,3}.

Uporabnost samega nesušenega odpadnega blata

Odpadno blato je nepredelano za nadaljnjo izkoriščanje neprimerno iz naslednjih vzrokov:

— zaradi izredno visoke vsebnosti vlage (35 do 41 %)

— zaradi izredno visoke vsebnosti jekla, ca. 4,5 % in

— zaradi povečane vsebnosti Ca (ca. 8 %), ki bi zahtevala v primerjavi s piritnimi ogorki posebno tehnologijo vodenja železarskih procesov.

Uporabnost sušenega odpadnega blata s piritnimi ogorki

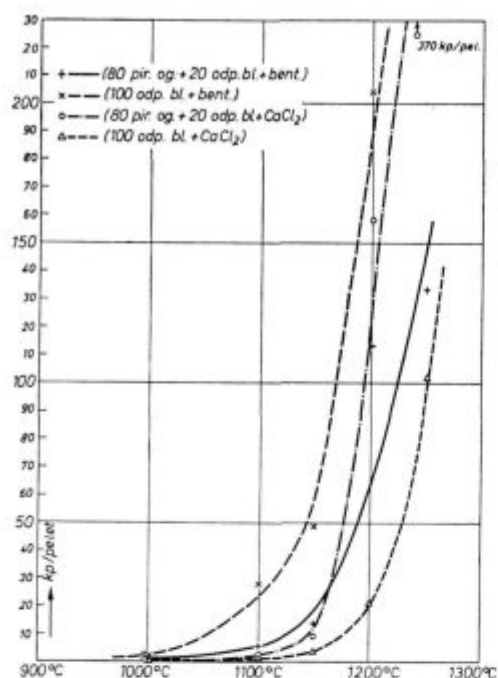
Sušenje odpadnega blata je tehnološko izvedljivo. Rahlo sprijeto blato po sušenju je potrebno pred nadaljnjimi postopki predelave zdrobiti. Vendar kljub drobljenju nikoli ne dobimo prvotnih zrn. Prisotni $CaSO_4$ deluje verjetno kot nekontrolirano vezivno sredstvo. Poskusi so nadalje dokazali, da je dobljena stopnja razdrobitve zadostna za nadaljnje procese predelave.

Posušeno in naknadno zdrobljeno blato je možno zadovoljivo enakomerno pomešati z razpoložljivimi piritnimi ogorki. Tudi izdelava bentonitnih kot klorirnih peletov z ustrezno zadovoljivo homogeniziranimi mešanicami piritnih ogorkov in posušenega blata, pa tudi samega posušenega blata ne dela težav. Za izdelavo bentonitnih peletov smo tudi v tem primeru izbrali alkalijsko aktiviran bentonit iz Zaloške gore pri Celju z oznako All/R. Bentonita smo dodali 1 %. Za klorirno vezivo smo uporabili $CaCl_2$ v obliki nasičene raztopine v več poskusnih količinah od 3,2 % do 6,4 % (preračunano na Cl_2).

Zadovoljivo utrditev zelenih peletov iz mešanic in samega odpadnega blata dosežemo v intervalu od 1200°C do 1250°C (slika 2). Višje temperature utrjevanja narekuje izključno potreba po optimalni stopnji razžveplanja: v odpadnem blatu se nahaja žveplo v obliki težko razkrojljivega $CaSO_4$, zaradi česar dosežemo zadovoljivo razžveplanje šele pri temperaturah nad 1300°C. V obravnavanem primeru so takšne utrjevalne temperature potrebne za obe vrsti peletov. Bentonitne pelete iz samih piritnih ogorkov lahko namreč utrjujemo pri temperaturah malo nad 1200°C; v klorirnih peletih iz samih piritnih ogorkov pa je zaradi vezilnega sredstva $CaCl_2$ tudi možna tvorba s $CaSO_4$ ³.

Vse vrste poskusnih peletov so vzdržale preiskovalne pogoje na toplotni udar. Raziskave na talilnem mikroskopu so dokazale, da pri temperaturah okoli 1350°C taljenja še ni opaziti, torej sta obe vrsti peletov pri optimalni temperaturi utrjevanja še v trdnem stanju.

Obnašanje kemijskih lastnosti pri predelavi posameznih poskusnih mešanic je povsem enako kot pri predelavi samih piritnih ogorkov¹: bento-



Slika 2

Trdnosti peletov v odvisnosti od utrjevalnih temperatur za nekatere poskusne mešanice piritnih ogorkov in sušenega ter zdrobljenega odpadnega blata (+ = 80 % piritnih ogorkov + 20 % odpadnega blata, bentonit; x = 100 % odpadnega blata, bentonit; o = 80 % piritnih ogorkov + 20 % odpadnega blata, CaCl₂; Δ = 100 % odpadnega blata, CaCl₂)

Fig. 2

Pellet strengths depending on the firing temperatures for some mixtures of pyrite cinder, and dried and crushed waste mud (— 80 % pyrite cinder and 20 % mud, bentonite added, x — 100 % mud, bentonite added, o — 80 % pyrite cinder and 20 % mud, CaCl₂ added, — 100 % mud, CaCl₂ added)

nitni peleti kemijske sestave ne spreminjajo, iz klorirnih peletov pa so odstranjene neželezne kovine in ostane samo problematika arzena⁴. Odstopanje predstavlja le specifična oblika vsebnosti žvepla v obeh vrstah peletov.

Uporabnost nesušenega odpadnega blata s piritnimi ogorki

Nesušeno odpadno blato se ne da homogeno zmešati s piritnimi ogorki. V mešanici se tvorijo grudice različnih oblik iz samega blata, kar potrjujejo analize le-teh:

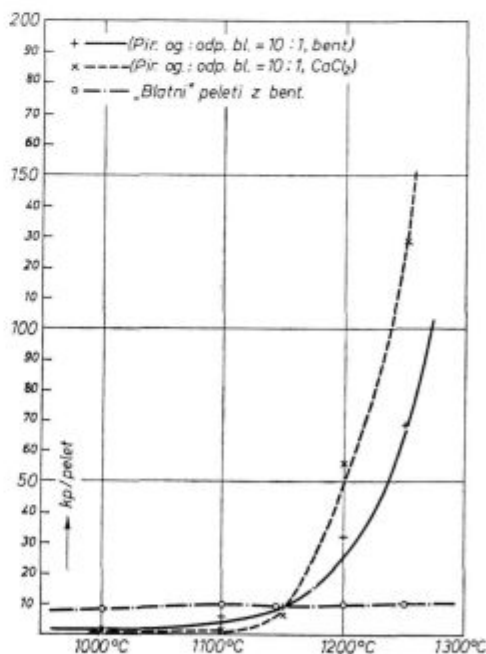
Ca = 4,01 %, S = 3,32 % (v primerjavi s povprečnimi vrednostmi v posameznih poskusnih mešanicah: Ca = 1,15 do 1,51 % in S = 0,96 do 1,18 %). Tudi mešanje nekaj ton različnih vrst poskusnih mešanic v industrijskem mešalcu tipa Eirich (z avtomatskim časovnim upravljanjem posameznih operacij in delovanjem na principu vrtenja dna krožnika z vstavljenima dvema mešalom, s čemer je efekt mešanja učinkovitejši) ni vplivalo na razdrobitev oblikovanih komadastih grudic. V premešanem materialu so okroglasti skupki velikosti premera 3—15 mm ostali. Delno so bili na

zunajni strani obdani s tanko plastjo piritnih ogorkov. Pomembna je ugotovitev, da se je vlažnost teh skupkov znižala od vsebnosti vlage v odpadnem blatu ca. 40 % na stopnjo vlažnosti celotne mešanice. Vse kaže, da CaSO₄ v odpadnem blatu že v začetku faze mešanja resnično deluje kot vezivno sredstvo izključno lokalno, samo v teh skupkih odpadnega blata. Intenzivno mešanje daje verjetno samo še idealnejše pogoje za tvorbo trdnjših lokalnih peletov, oziroma skupkov.

S številnimi poskusi smo ugotovili, da je lokalno nastale skupke samega blata v mešanicah s piritnimi ogorki možno razdrobiti. Takšne naknadno zdrobljene mešanice se pri obeh postopkih peletizacije obnašajo normalno (v tem primeru smo zaradi relativno večje prisotnosti vlažnosti v poskusnih mešanicah dodajali vezivo CaCl₂ v trdni obliki in ne v raztopini).

Tudi smo ugotovili, da izdelavo bentonitnih in klorirnih peletov omenjeni predhodno izoblikovani skupki iz samega blata ne otežkočajo. Važna je ugotovitev, da približno 50 do 70 % skupkov ohrani svojo kompaktnost in obliko med ostalimi peleti tudi po končanem procesu peletizacije. Manjši del se verjetno zaradi mehanskih obremenitev med procesom peletizacije zdrobi in združi z ostalo mešanico.

Pri podajanju rezultatov trdnostnih lastnosti po procesu utrjevanja (slika 3), prikazujemo tudi



Slika 3

Trdnost peletov v odvisnosti od utrjevalnih temperatur za poskusne mešanice piritnih ogorkov in nesušenega odpadnega blata (+ = piritni ogorki : odpadno blato je 10:1, bentonit; x = piritni ogorki : odpadno blato je 10:1, CaCl₂; o = peleti iz samega blata, bentonit)

Fig. 3

Pellet strengths depending on the firing temperatures for some mixtures of pyrite cinder, and dried and crushed waste mud (— pyrite cinder/mud 10:1, bentonite, x — pyrite cinder/mud 10:1, CaCl₂, o — pellets of mud, bentonite)

obnašanje skupkov iz samega blata, ki smo jih posebej izločili iz peletov. Pomembno je dejstvo, da le-ti ne povečajo svojih trdnostnih lastnosti tudi pri temperaturah nad 1250 °C. To bi pomenilo, da pri nadaljnjih tehnoloških procesih verjetno ti skupki ne bi vzdržali mehanskih obremenitev.

Vse ostale fizikalne lastnosti so približno enake lastnostim peletov iz prejšnjega poglavja; le toplotni udar manj vzdržijo samostojni skupki iz odpadnega blata.

Odstopanja od poznane obnašanja kemijskih lastnosti pri predelavi samih piritnih ogorkov so tudi v tem primeru samo zaradi specifičnosti oblike vsebnosti žvepla in zaradi lokalnih tvorb skupkov iz samega blata.

ZAKLJUČNI PREDLOGI OPTIMALNE VKLJUCITVE ODPADNEGA BLATA V POSTOPKE PREDELAVE PIRITNIH OGORKOV

Iz opisanih ugotovitev lahko povzamemo osnovna specifična pojava, ki bistveno vplivata na tehnološke možnosti vključitve odpadnega blata k postopkom predelave piritnih ogorkov:

— povečana vsebnost žvepla v obliki CaSO_4 v odpadnem blatu, ki narekuje visoke temperature utrjevanja z namenom istočasnega razžvepljanja po reakciji razkroja CaSO_4 in

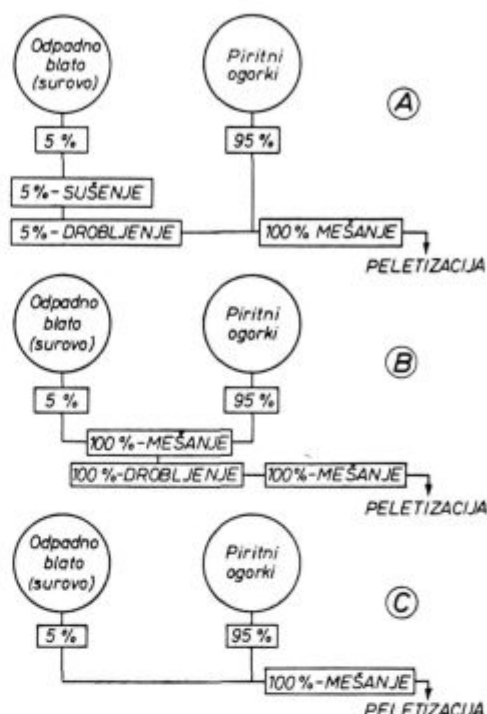
— tvorba lokalnih skupkov iz samega odpadnega blata pri homogenizacijskem mešanju nesušenega blata s piritnimi ogorki.

Na sliki 4 shematsko prikazujemo možne variante vključitve odpadnega blata v standardno tehnološko predelavo piritnih ogorkov, izdelanih na osnovi opisanih rezultatov raziskav. Iz tega pregleda lahko dobimo tudi preliminarni vpogled v potrebne kapacitete agregatov za posamezne tehnološke faze.

Varianta A je tehnološko najbolj ustrezna. Dodatno sta potrebni fazi sušenja in drobljenja le za količine odpadnega blata.

Varianta B je tehnološko zadovoljiva. Ponovno zdrobljeni lokalni skupki iz samega odpadnega blata sicer niso zdrobljeni do primarnih zrn in mešanica ni idealno homogenizirana. Za realizacijo so potrebne dodatne mešalne in drobilne naprave za celotno količino mešanice. Pri rentabilnostnih izračunih mora biti to dejstvo vsekakor eden izmed pomembnih dejavnikov.

Varianta C je tehnološko najmanj ugodna, vendar iz ekonomskega vidika opravičljiva. Peletizacija je pri tej varianti možna; 30 do 50 % nastalih lokalnih skupkov odpadnega blata se zdrobi že med procesom peletizacije in domnevamo, da bi se tudi v rotacijski peči pri procesu utrjevanja ti neutrjeni skupki (sl. 3) še nadalje delno zdrobili. Pri končni sejalni klasifikaciji utrjenih peletov (ki je vedno vključena v standardno tehnologijo) bi skupno z ostalim drobižem vračali v mešanico za peletizacijo tudi te zdrobljene »blatne« skupke. In če še



Slika 4

Variantne tehnološke sheme vključitve odpadnega blata v proces predelave piritnih ogorkov (v procentih so navedena dejanska kvantitativna razmerja)

Fig. 4

Possible technological flowsheets for applicability of the waste mud in preparing pyrite cinder (the actual quantitative portions are given in percents)

nadalje upoštevamo relativno zelo majhen del razpoložljivega blata v primerjavi z razpoložljivimi proizvedenimi piritnimi ogorki (sl. 1), lahko zaključimo, da so omenjene negativne tehnološke strani relativno majhne v primerjavi s skoraj nikakršnimi stroški za potrebne dodatne agregate in tehnološke faze.

Tehnološko najidealnejša bi bila vsekakor *varianta D* (ki jo na sliki 4 ne prikazujemo): predhodno z visoko temperaturo odstranjevanje žvepla iz samega blata z nadaljnjim zdrobljenjem in dodajanje takšnega piritnim ogorkom za nadaljnjo predelavo.

KONČNI ZAKLJUČEK

Bistveni zaključek raziskav je, da razpoložljive količine odpadnega blata lahko na bolj ali manj optimalni način vključimo v procese priprave piritnih ogorkov za potrebe železarn.¹ Za rentabilno predelavo pa so razpoložljive količine piritnih ogorkov in odpadnega blata še vedno premajhne. V predelavo moramo vključiti še nove ferosulfatne ogorki iz Celja in vse druge razpoložljive železonojne odpadne materiale. Dosedanje raziskave ferosulfatnih ogorkov dajejo zelo optimistične rezultate. V prihodnje pa bo potrebno raziskati možnosti vključitve v predelavo še vse železarske in jeklarske

poletine in druge finožrnate odpadke ter magnetno frakcijo rdečega blata. Do rentabilnosti kvantitete predelave imamo možnost vključiti v predelavo še razne ustrezne finožrnate železove rude.

Literatura

1. Poročila metalurškega inštituta v Ljubljani št. 857, 901, 906, 909, 69, 96, 326, 407, 531 (Kuharič, Wohinz, Zalar)
2. P. Souvent, B. Zalar: Optimizacija predelave svinčevih poletin, *Železarski zbornik*, 9, št. 3, 1975
3. B. Zalar: Aplikacija zakonitosti razžveplanja v procese utrjevanja pelet iz piritnih ogorkov, *Železarski zbornik*, 8, št. 3, 1974
4. B. Zalar, J. Wohinz: Aplikacija termodinamičnih in kinetičnih zakonitosti prehlapevanja As-sulfidov, As-oksido v As-kloridov v praktično tehnologijo priprave piritov in piritnih ogorkov za proizvodnjo grodlja, *Poročilo Metalurškega inštituta v Ljubljani*, št. 251/1974
5. B. Waeser, Die Schwefelsäurefabrikation — Braunschweig, Frid, Vieweg & Sohn, 1961
6. Tehnologija proizvodnje H_2SO_4 v CC, Interno poročilo Cinkarne Celje

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Produktion der H_2SO_4 aus Pyritkonzentraten entstehen als Nebenerzeugnis Pyritasche und in den Neutralisationsbassins Abfallschlamm. Im Artikel sind die Untersuchungsergebnisse über die Möglichkeit der Einschliessung des Abfallschlammes in das Verfahren der Verarbeitung der Pyritasche für die Eisenhüttenindustrie beschrieben. Obwohl die chemische Zusammensetzung der meisten anwesenden Elemente der chemischen Analyse der Pyritasche ganz ähnlich ist (Tabelle 1), ist eine Eingliederung problematisch vor allem wegen der hohen Feuchte (34 bis 41 %) und wegen des relativ hohen Schwefelgehaltes (ca 4,6 % S) vorwiegend gebunden als $CaSO_4$ (ca 8 % Ca).

Der rohe abfallende Schlamm ist für die Verarbeitung nicht geeignet. Getrockneter Schlamm klebt ein wenig, es lässt sich aber zermahlen und mit der Pyritasche in jedem Verhältnis mischen. Pelletisierung ist möglich. Die Verfe-

stigung der Pellets ist allerdings wegen des schwer zersetzbaren $CaSO_4$ bei den Temperaturen über $1300^\circ C$ durchzuführen. Ein homogenes Mischen des nichtgetrockneten Schlammes mit der Pyritasche ist erfolglos: der anwesende $CaSO_4$ im Schlamm wirkt als unkontrolliertes Bindemittel und es werden Klösschen nur von Schlamm gebildet. Auch beim Pelletisieren einer solchen unhomogenen Mischung verbleiben solche lokalisierte Klösschen von Schlamm, welche bei dem Verfestigungsprozess nichts an Festigkeit gewinnen (Bild 3).

Es sind schematisch einige technologische Varianten (Bild 4) über die Möglichkeit mehr oder weniger optimalen Eingliederung der genannten Mengen von Abfallschlamm in die Technologie der Ausbeutung von Pyritasche vorgeschlagen.

SUMMARY

In manufacturing sulphuric acid from pyrite concentrates, pyrite cinder and the waste mud from neutralisation are the by-products. Applicability of this waste mud in preparing pyrite cinder as raw material for ferrous metallurgy was studied and described in the paper. Though chemical analysis of the mud corresponds to the chemical analysis of cinder for majority of elements (Table 1), the problems appear due to its high moisture content (34 to 41 %) and high sulphur (about 4,6 %) mainly in form of $CaSO_4$ (about 8 %).

The waste mud alone is unsuitable for further treatment. Dry mud cakes, but it can be crushed and mixed

with the cinder in any portion. Pelletizing is possible but firing must be performed over $1300^\circ C$ due to hard dissociation of $CaSO_4$. Homogenization mixing of wet mud with pyrite cinder was unsuccessful: the present $CaSO_4$ acts like uncontrolled binding agent causing that mud alone cakes. Also during pelletizing, nonhomogeneous local mud agglomerates did not disappear and they represent weak points of fired pellets (Fig. 3).

Possible technological flowsheets are proposed (Fig. 4) for more or less optimal inclusion of the waste mud into the technology of the applicability of pyrite cinder.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При производстве H_2SO_4 из пиритных концентратов получают как побочный продукт пиритные огарки, а в нейтрализационных чанах — отходный шлам. В этой работе приведены результаты исследований о возможности включения отходного шлама в процесс переработки пиритных огарков при их применении в металлургии железа. Несмотря на то, что химический состав шлама, что касается большинства содержащихся элементов, вполне отвечает анализу пиритных огарков (см. табл. 1), применение шлама по вопросу, главным образом вследствие высокого содержания влаги (прибл. 34—41 %) и серы (прибл. 4,6 %), которая находится в форме $CaSO_4$ (прибл. 8 % Ca).

Сырой шлам непригоден для переработки. Осушенный шлам слегка окомковывается; дробление комков и их перемешивание с пиритными огарками во всех соотношениях компонент смеси

выполняется легко. Изготовление окатышей возможно, но упрочнение вследствие тяжело разлагаемого $CaSO_4$ должно выполняться при t -рах выше $1300^\circ C$. Гомогенизационное перемешивание сырого шлама с огарками пирита безуспешно: в шламе содержащий $CaSO_4$ действует как вязущее средство, не поддающееся контролю — образуются комки чистого шлама. Также при изготовлении окатышей из этой неомогенной смеси локализованные комки шлама не распадаются, и при процессе упрочнения их прочность не повышается (см. рис. 3).

В виде схемы предложены технологические варианты (рис. 4) о возможностях большего или меньшего оптимального включения рассмотренных количеств отходного шлама в технологию использования пиритных огарков.