

## Študij redukcije silicija iz železovih rud

G. Todorović\*, J. Lamut\*, L. Šketa\*\*, M. Tolar\*\*

UDK: 669.094.2:669.046.543:622.341.1

ASM/SLA: D11, RMn, Fe, Si 10—52

Oksidacija in redukcija silicija imata pri različnih metalurških procesih zelo pomembno vlogo. Na porazdelitev silicija med talino in žilindro vplivajo koncentracije ostalih elementov, kot so mangan, ogljik in žveplo. Ostali dejavniki, ki zelo močno vplivajo na vsebnost silicija v talini, so: volumen plavža, bazičnost žilindre, temperatura in čas taljenja, kvaliteta koksa in drugi.

V tem članku bomo obdelali vpliv bazičnosti žilindre, temperature in časa taljenja ter nekaterih drugih dejavnikov na porazdelitev silicija med talino in žilindro.

### 1.0 UVOD

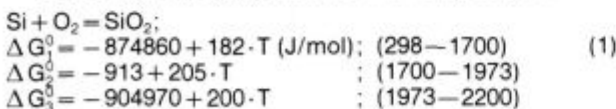
Silicij prihaja v plavž z rudo, talili in pepelom koksa v obliki  $\text{SiO}_2$  ali v kompleksnih spojinah s  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in  $\text{FeO}$ . V glavnem je odstotek  $\text{SiO}_2$  v rudah znatno višji kot  $\text{CaO}$ , tako da je jalovina močno kislja. V plavžu se poleg redukcije oksidov železa reducirajo tudi drugi elementi iz svojih spojin in se raztapljajo (razen svinca) v železu.

V odvisnosti od vsebnosti posameznih elementov v grodju je odvisna tudi njegova kvaliteta. Čeprav je v strokovni literaturi na razpolago veliko publikacij o obnašanju silicija v oksidativni in redukativni atmosferi, še vedno dobivamo nove informacije in konkretne preiskovalne rezultate. Zato bomo v tem članku obdelali oksidacijo silicija v nodularni litini, termodinamične odvisnosti in porazdelitev silicija med žilindro in talino pri redukciji sintrov različne bazičnosti, ki so izdelani na osnovi ljubljanskega limonita in različnih dodatkov manganove rude. Reducirali smo jih s koksom v Tammannovi peči pri različnih temperaturah in časih trajanja poskusov. Obdelali smo tudi proces redukcije v plavžu, pri čemer je ugotovljeno, da se  $\text{SiO}_2$  zelo zgoraj reducira, in sicer prej kot mangan.

### 2.0 OKSIDACIJA SILICIJA

Dolgo časa so mislili, da silicij tvori samo oksid  $\text{SiO}_2$ . Odkritje Mendelejevega periodnega sistema in ugotovitve, da se silicij nahaja v skupini z ogljikom in svincem, je usmerilo raziskave k iskanju nižjih oksidov silicija, ki nastajajo kot produkt redukcije  $\text{SiO}_2$ . Literaturni podatki kažejo<sup>1</sup>, da silicij tvori samo en nižji oksid  $\text{SiO}$ , čeprav so s sintezo dobljeni v laboratoriju  $\text{Si}_3\text{O}_4$  in  $\text{Si}_3\text{O}_2$ .

Oksidacija silicija<sup>2</sup> poteka po naslednji enačbi:



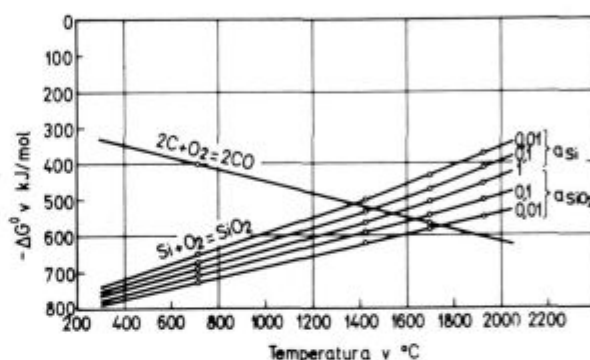
\* Metalurški inštitut Ljubljana

\*\* Železarna Jesenice

\*\*\* Originalno objavljeno: ŽŽB 23 (1989) 1

\*\*\*\* Rokopis prejet: oktober, 1988

Na osnovi te enačbe lahko sklepamo, da reakcija poteka od leve k desni strani pri nižjih temperaturah. Redukcija  $\text{SiO}_2$  poteka pri visokih temperaturah v močno redukativni atmosferi s koksom, ker je  $\text{SiO}_2$  zelo stabilen oksid (slika 1).



Slika 1

Diagram  $\Delta G^0 - T$  oksidacije silicija.

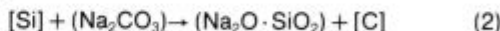
Fig. 1

Diagram  $\Delta G^0 - T$  for oxidation of silicon

### 2.1 Oksidacija silicija v talini

Da bi dobili grodelj z nizkim odstotkom silicija, je potrebno voditi proces pri nižjih temperaturah in z bazično žilindro. Pri že majhnem nihanju sestave vložka je precej težav pri procesni tehniki. Za oksidacijo silicija iz taline rabimo kisik. Nastali  $\text{SiO}_2$  gre v žilindro, kjer se veže na  $\text{CaO}$  in železove okside.

Znižanje vsebnosti silicija v talini lahko dosežemo tudi s sodo:



Pri tej reakciji se sprošča toplota in sicer 1250 kJ/kg silicija, oziroma 2333 kJ/kg sode. Pri oksidaciji silicija s sodo nastane tudi  $2 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  po naslednji reakciji:



Pri kontaktu sode s talino potekajo tudi druge redukcije in nastajajo različni reakcijski produkti. Žilindre, ki nastajajo pri reakcijah s sodo, imajo nizke viskoznosti. Reakcije oksidacije silicija pri uporabi sode so ekso-termne, če je izkoristek sode visok. Pri nižjih izkoristkih bo treba upoštevati poleg ogretja sode na delovno temperaturo, disociacijo in redukcijo, kar povzroča endo-termne učinke. Praktični rezultati<sup>3</sup> kažejo, da pri uporabi sode pade temperatura za 5 do 6 °C na kilogram sode in tona taline.

Desiliciranje taline uspešno poteka s pomočjo sintetičnih žlindrov na osnovi železovega oksida in kalcijevega oksida ter dodatkov talil. Železovi oksidi služijo kot oksidanti, CaO pa veže nastali SiO<sub>2</sub>.

Talila, predvsem CaF<sub>2</sub>, pa znižuje tališče žlindra in s tem povečuje reakcijsko sposobnost. Namesto čistih komponent sistema CaO-FeO<sub>n</sub>-CaF<sub>2</sub> uporabljajo v železarnah za znižanje vsebnosti silicija v grodlju sekundarne surovine, kot so škaja, razni prahovi in tudi sinter.

### 3.0 REDUKCIJA SiO<sub>2</sub>

Obnašanje silicija v plavžu in njegova porazdelitev med žlindro in talino je precej odvisno od fizikalnih in kemičnih lastnosti plavžnega vsipa. Če vsip vsebuje kisle, slabo redukativne rude ali sinter, tedaj se pri temperaturah nastanka primarne žlindre večji del železa nahaja v obliki wüstita, tako da se zaradi prisotnih lahko topljivih železovih silikatov ustvarja zelo zgodaj tekoča kislina žlindra. Apnenec zelo malo sodeluje pri tem procesu. Iz take, lahko topljive kisle žlindre se lahko reducira SiO<sub>2</sub> z ogljikom iz koksa, pri čemer kovinsko železo zelo močno raztaplja silicij. Ta proces je močno izražen, če so kosi apnenca večje granulacije, ker je težji njihov razkroj, tako da zelo pozno prihaja do nastanka bazične žlindre. Preizkušanci, ki so vzeti iz obratovalnih plavžev, so potrdili take trditve. Vsebnost silicija v grodlju v višjih conah plavža je znašala okrog 2 % več, kot v grodlju pri prebodu. To pomeni, da je železova kovinska faza obogatena s silicijem že v conah, ki ležijo iznad cone nastanka primarne bazične žlindre.

Vzporedno je zelo močna termična disociacija apnenca, tako da se z večjimi količinami raztopljenega apnenca v žlindri zmanjšuje vsebnost silicija v grodlju, ker SiO<sub>2</sub> z apnencem tvori stabilne spojine. Pri tem se grodelj, ki je bogat s silicijem, zadržuje z že reduciranim železom in se odstotek silicija v grodlju postopoma zmanjšuje.

V plavžu se SiO<sub>2</sub> reducira pri relativno visokih temperaturah. V teh conah potekajo poleg redukcije med trdo in plinsko fazo še reakcije, v katerih nastopajo tudi tekoče faze. Železo se zaradi raztopljenega ogljika začne taliti pri nekoliko nižjih temperaturah. Primarno bazična žlindra je že nastala in ostanek trdnega vsipa v glavnem sestoji iz apnenca in koksa. Iz teh razlogov lahko pričakujemo, da bo reakcija v teh conah pretežno med tekočo in trdno fazo, ki so počasnejše od heterogenih reakcij, v katerih sodeluje plinska faza. Proces redukcije SiO<sub>2</sub> je endotermen in se s povišanjem temperature pospešuje.

Če plavžni vsip vsebuje lahko redukativne rude, bo ruda relativno hitro reducirana. Primarna žlindra, ki ne vsebuje zadostne količine nereduciranega FeO, se bo tvorila pri višjih temperaturah in bo vsebovala zadostne količine apna. Zaradi tega bo stopnja redukcije SiO<sub>2</sub> znatno manjša, kar pomeni, da bo odstotek silicija v talini manjši.

Če plavžni vsip vsebuje bazične ali pa samohodne rudne surovine, potem bo razlika v sestavi primarne in končne žlindre zelo majhna. Pri tem ne moremo pričakovati, da se bo zmanjšala stopnja redukcije SiO<sub>2</sub>, temveč samo železo naogljíči. Ko gre za vpliv SiO<sub>2</sub> iz koksa na tvorbo žlindre, je znatno odvisen od SiO<sub>2</sub>, ki prihaja z jalovino in dodatki ter tiste količine, ki prihaja s koksom. Če predvidimo, da 70 % SiO<sub>2</sub> iz koksa prihaja v talino pred pihalnicami in če je specifična poraba koksa 650 kg/t grodlja, potem se bazičnost žlindre CaO/SiO<sub>2</sub> = 1,38 v sedlu zmanjša na 1,16 v talilniku plavža. Vendar je pri procesu proizvodnje grodlja s kislimi žlindrami (kot je to

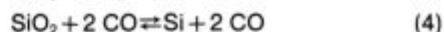
bilo pri proizvodnji sivega grodlja na štorskem elektroplavžu) ta sprememba bazičnosti žlindre znatno manjša, in sicer od 0,76 do 0,72. Na osnovi tega lahko zaključimo, da je vpliv SiO<sub>2</sub> iz pepela koksa znatno večji pri proizvodnji grodlja z bazičnimi žlindrami.

Pri izdelavi livarskega grodlja s povečano vsebnostjo silicija bo treba voditi proces s kislimi žlindrami, čeprav se s povečano vsebnostjo silicija povečuje tudi vsebnost žvepla v grodlju. Zato je potrebno razžveplanje grodlja izvršiti zunaj proizvodnega agregata. Kisla žlindra je težko tekoča in zmanjšuje aktivnosti SiO<sub>2</sub>, tako da je potrebno dodajati Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ki v tem primeru deluje kot bazni oksid. Če dodajamo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v bazično žlindro, potem se povečuje aktivnost SiO<sub>2</sub> in tvori spojine, ki so bolj stabilne kot kalcijev silikat.

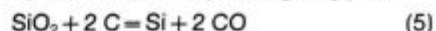
Količina žlindre tudi vpliva na vsebnost silicija v grodlju. Če je količina žlindre večja, je tudi odstotek silicija v grodlju večji, ker se vsebnost SiO<sub>2</sub> v žlindri zelo malo spreminja pri isti vsebnosti silicija v grodlju.<sup>4</sup> Večja količina žlindre zahteva večjo porabo goriva, zato se pri proizvodnji livarskega grodlja zahteva večji odstotek silicija in večja količina goriva.

Silicij se reducira direktno z ogljikom iz koksa, zato je potrebna visoka temperatura v talilniku plavža. Temperatura v talilniku je tem večja, čim večja je temperatura predgretega zraka. Predgreti zrak, ki je obogaten s kisikom, močno povečuje temperaturo v talilniku in vsebnost silicija v grodlju.

Reakcija redukcije SiO<sub>2</sub> v plavžu s CO:

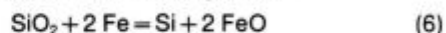


ne more potekati, ker je konstanta ravnotežja zelo majhna in znaša pri temperaturi 1500 °C približno 10<sup>-10</sup>. Redukcija v glavnem poteka s pomočjo trdega ogljika:



Reakcija je endotermna in zahteva veliko toplote in visoke temperature, ker je SiO<sub>2</sub> zelo stabilna spojina. Raziskave so pokazale, da je odstotek reduciranega SiO<sub>2</sub> s trdnim ogljikom na 1300 °C komaj 7 %, na 1400 °C 21 % in na 1500 °C 50 %. Železo pri redukciji SiO<sub>2</sub> služi kot katalizator in zmanjšuje temperaturo redukcije na 1050 °C, kar razlagamo z raztapljanjem silicija v tekočem grodlju.

Belo surovo železo vsebuje približno od 0,30 do 1,0 % silicija in predvidevamo, da v plavžu redukcija silicija poteka tudi z železom in manganom:

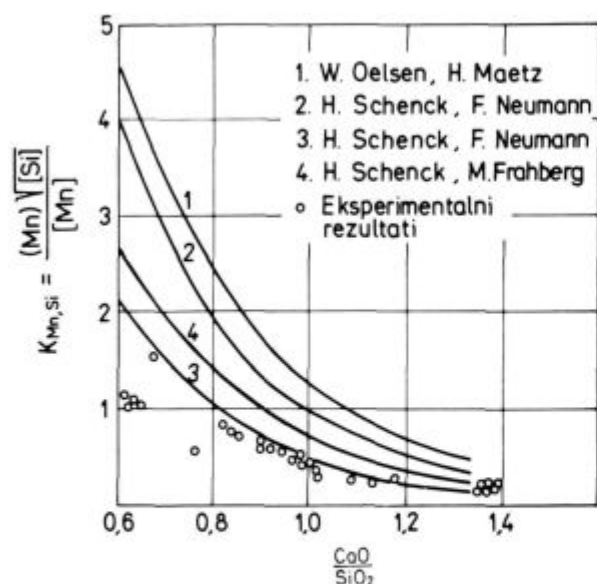


Obe reakciji sta endotermni in se s povečanjem temperature pospešuje hitrost redukcije SiO<sub>2</sub>. S termodinamičnega stališča so pogoji v plavžu bolj ugodni za potek reakcije redukcije SiO<sub>2</sub> z manganom. Iz plavžne prakse je že znano, da se iz vložka z majhno vsebnostjo mangana dobi grodelj z majhnim odstotkom silicija.

W. Oelsen in sodelavci<sup>5</sup> pa so raziskovali obnašanje SiO<sub>2</sub> v plavžni atmosferi in ugotovili, da se SiO<sub>2</sub> zelo zgodaj reducira, in sicer v jašku in sedlu plavža, celo prej kot mangan, tako da silicij reducira mangan. Zato je reakcija (7) reverzibilna. Konstanta ravnotežne reakcije (7) se lahko zapiše v naslednji obliki:

$$K_{\text{Mn, Si}} = \frac{(\text{MnO})}{\text{Mn}} \sqrt{[\text{Si}]} \quad (8)$$

Odvisna je od sestave žlindre in temperature (slika 2). Numerična vrednost konstante ravnotežja  $K_{\text{Mn, Si}}$  se zmanjšuje, če bazičnost žlindre CaO/SiO<sub>2</sub> narašča, vendar bo treba upoštevati tudi vsebnosti MgO in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Če je žlindra kislina, potem poteka redukcija SiO<sub>2</sub> hitreje



Slika 2  
Ovisnost  $K_{Mn, Si}$  od bazičnosti.

Fig. 2  
Variation of  $K_{Mn, Si}$  with the basicity

kot MnO, toda pri bazični žilindri se lažje reducira MnO kot  $SiO_2$ . To pomeni, da je od bazičnosti žilindre odvisno, ali mangan iz taline reducira  $SiO_2$  iz žilindre ali pa silicij reducira MnO iz žilindre do vzpostavitve ravnotežja, ki je določeno z numerično vrednostjo  $K_{Mn, Si}$ .

Povečanje vsebnosti silicija v jeklarskem grodlju je odvisno od specifične porabe koksa, kar so pokazali poskusi na manjših in velikih plavžih v SSSR. Na osnovi podatkov<sup>6</sup>, s katerimi razpolagamo, je povečanje odstotka silicija v grodlju za 0,1 % v območju od 1,0 do 2,0 % na plavžu volumna 930 m<sup>3</sup> potrebno povečati specifično porabo koksa za 3,02 kg/t; na plavžu volumna 1386 m<sup>3</sup> za 5,86 kg/t in na plavžu volumna 2000 m<sup>3</sup> kar za 10,70 kg/t grodlja. Iz tega je razvidno, da je potrebna večja poraba

koksa pri večjih volumnih plavža pri proizvodnji grodlja z enakim odstotkom silicija.

#### 4.0 EKSPERIMENTALNI REZULTATI

Izdelali smo kisle in bazične sintre, ki so se razlikovali samo po vsebnosti mangana.<sup>7</sup> V mešanico za sintranje smo dodajali do 4,5 % manganove rude, da bi ugotovili vpliv mangana, bazičnosti in temperature na porazdelitev silicija med žilindro in talino. Kemične analize sintrov so prikazane v tabeli 1.

Redukcijo sintrov smo delali v grafitnih lončkih v Tammannovi peči. V grafitni lonček smo dali spodaj polovico zatehte koksa, v srednjo plast sinter in na vrh drugo polovico koksa. Razmerje med sintrom in koksom je bilo 3:1, kar ustreza praktičnim razmeram koks-sinter pri taljenju vsipa v plavžu. Pretaljevanje smo opravili pri temperaturah 1500, 1550 in 1600 °C. Čas trajanja poskusov je bil 30 in 60 minut.

Pri kisljih sintrih je ves CaO vezan na  $SiO_2$ , tako da je ostanek prostega  $SiO_2$  vezan na ostale bazne okside, kot so MnO in FeO, medtem ko je pri bazičnih sintrih ves  $SiO_2$  vezan na CaO. Iz različne vezave  $SiO_2$  sledi tudi različna stopnja redukcije silicija. Povsem je razumljivo, da je lažja redukcija silicija pri kisljih kot pri bazičnih sintrih.

Rezultati poskusov (tabela 2 in 3) kažejo, da temperatura, bazičnost sintra in čas trajanja poskusov močno vplivajo na stopnjo redukcije silicija. Redukcija silicija je endotermen proces, tako se s povečanjem temperature povečuje tudi stopnja redukcije, toda začetna temperatura redukcije je nižja pri manjši aktivnosti silicija (slika 1). Pri redukciji kisljih sintrov je vsebnost silicija v grodlju 0,28 % na 1500 °C in 1,56 % 1600 °C pri trajanju poskusa 30 minut. Vendar se je znatno povečal odstotek silicija v grodlju, ko smo čas trajanja poskusov povečali na 60 minut. Pri temperaturi 1500 °C je znašal 1,28 % in na 1600 °C pa 4,40 % (slika 3).

Čeprav je redukcija silicija iz bazičnih sintrov znatno manjša, se potrjuje prejšnja ugotovitev, da je stopnja redukcije silicija odvisna od temperature, bazičnosti sintra in časa trajanja redukcije (slika 4).

Tabela 1: Kemična analiza sintra

| Vrsta sintra   | Kemična analiza sintra v ut. % |       |                                |       |      |                                |                               |      |       |                    |                    | Bazičnost sintra<br>CaO/SiO <sub>2</sub> |
|----------------|--------------------------------|-------|--------------------------------|-------|------|--------------------------------|-------------------------------|------|-------|--------------------|--------------------|------------------------------------------|
|                | SiO <sub>2</sub>               | FeO   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | MnO  | S     | Fe <sub>kov.</sub> | Fe <sub>cel.</sub> |                                          |
| kisli sinter   | 14,27                          | 29,54 | 35,90                          | 7,55  | 1,77 | 5,72                           | 0,25                          | 3,08 | 0,052 | —                  | 48,1               | 0,53                                     |
| bazični sinter | 9,38                           | 19,91 | 50,20                          | 13,18 | 2,30 | 2,19                           | 0,29                          | 2,38 | 0,053 | 0,74               | 51,37              | 1,41                                     |

Tabela 2: Kemične analize grodljev pri pretaljevanju kisljih in bazičnih sintrov

| Vrsta sintra   | Temp. °C | Čas min. | Kemična analiza v ut. % |      |      |       | (S)   |       | (Si) |      |
|----------------|----------|----------|-------------------------|------|------|-------|-------|-------|------|------|
|                |          |          | C                       | Si   | Mn   | S     | [S]   | [Si]  | [S]  | [Si] |
|                |          |          |                         |      |      |       |       |       |      |      |
| kisli sinter   | 1500     | 30       | 4,53                    | 0,28 | 1,08 | 0,125 | 2,8   | 72,8  |      |      |
|                | 1550     | 30       | 4,30                    | 0,85 | 1,80 | 0,086 | 5,0   | 24,9  |      |      |
|                | 1600     | 30       | 5,52                    | 1,56 | 2,20 | 0,078 | 7,8   | 11,9  |      |      |
|                | 1500     | 60       | 5,04                    | 1,28 | 1,98 | 0,066 | 5,0   | 16,2  |      |      |
|                | 1550     | 60       | 4,49                    | 1,98 | 2,54 | 0,043 | 9,8   | 10,1  |      |      |
|                | 1600     | 60       | 4,30                    | 4,40 | 2,06 | 0,051 | 11,0  | 3,2   |      |      |
| bazični sinter | 1500     | 30       | 5,26                    | 0,02 | 2,37 | 0,007 | 54,3  | 789,6 |      |      |
|                | 1550     | 30       | 5,21                    | 0,04 | 2,89 | 0,006 | 97,7  | 403,0 |      |      |
|                | 1600     | 30       | 5,33                    | 0,24 | 3,72 | 0,005 | 118,0 | 66,6  |      |      |
|                | 1500     | 60       | 5,20                    | 0,04 | 2,72 | 0,006 | 83,3  | 391,4 |      |      |
|                | 1550     | 60       | 5,30                    | 0,25 | 3,12 | 0,002 | 270,0 | 62,5  |      |      |
|                | 1600     | 60       | 5,16                    | 0,76 | 3,00 | 0,005 | 124,0 | 20,7  |      |      |

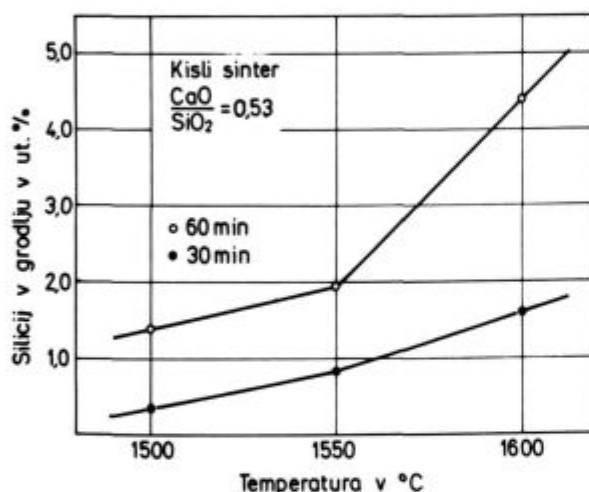


**Tabela 3:** Kemične analize žlinder, dobljenih pri redukciji kislih in bazičnih sintrov

| Vrsta sintra   | Temp. °C | Čas min. | Kemična analiza žlindre v ut. % |                  |                                |      |      |       |      | CaO<br>SiO <sub>2</sub> |
|----------------|----------|----------|---------------------------------|------------------|--------------------------------|------|------|-------|------|-------------------------|
|                |          |          | CaO                             | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | MnO  | FeO   | S    |                         |
| Kisli sintri   | 1500     | 30       | 23,00                           | 43,36            | 15,84                          | 6,82 | 5,52 | 4,31  | 0,36 | 0,53                    |
|                | 1550     | 30       | 23,70                           | 45,07            | 15,67                          | 6,46 | 4,25 | 3,59  | 0,43 | 0,53                    |
|                | 1600     | 30       | 24,25                           | 39,50            | 17,50                          | 6,90 | 2,45 | 4,67  | 0,45 | 0,61                    |
|                | 1500     | 60       | 24,46                           | 44,23            | 18,60                          | 6,11 | 3,50 | 1,43  | 0,33 | 0,55                    |
|                | 1550     | 60       | 27,34                           | 42,40            | 19,26                          | 5,50 | 2,48 | 1,79  | 0,42 | 0,64                    |
|                | 1600     | 60       | 16,68                           | 29,95            | 13,27                          | 4,39 | 2,00 | 14,37 | 0,50 | 0,56                    |
| bazični sintri | 1500     | 30       | 47,10                           | 33,60            | 8,36                           | 7,37 | 2,43 | 1,43  | 0,38 | 1,40                    |
|                | 1550     | 30       | 45,20                           | 34,30            | 8,31                           | 8,70 | 1,96 | 1,07  | 0,55 | 1,32                    |
|                | 1600     | 30       | 47,38                           | 34,00            | 8,77                           | 7,96 | 1,06 | 0,89  | 0,59 | 1,39                    |
|                | 1500     | 60       | 47,66                           | 33,31            | 7,90                           | 7,20 | 1,58 | 2,33  | 0,50 | 1,43                    |
|                | 1550     | 60       | 48,08                           | 33,27            | 8,31                           | 7,04 | 0,95 | 2,15  | 0,54 | 1,45                    |
|                | 1600     | 60       | 47,66                           | 33,43            | 9,05                           | 7,04 | 0,73 | 1,79  | 0,62 | 1,43                    |

Silicij močno vpliva na razžveplanje grodlja, saj je pri kislih žlindrah (S)/[S] med 2,8 in 11,0 ter pri bazičnih znatno višji, in sicer od 54,3 do 270,0. Za razžveplanje

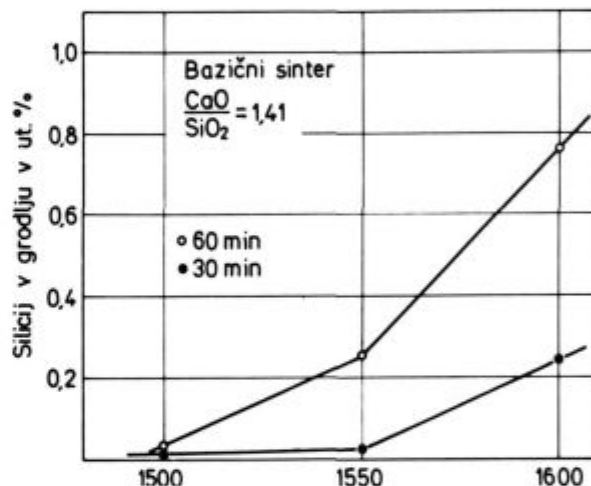
more naogljiti. Zato začne potekati naogljčenje za del železa, ki je vezano na žveplo šele, ko železo razžvepla-mo.

**Slika 3**

Odvisnost vsebnosti silicija v grodlju od temperature in časa pri redukciji kislih sintrov.

**Fig. 3**

Relation between the silicon content in pig iron and the temperature and duration of reduction of acidic sinters

**Slika 4**

Odvisnost vsebnosti silicija v grodlju od temperature in časa pri redukciji bazičnih sintrov.

**Fig. 4**

Relation between the silicon content in pig iron and the temperature and duration of reduction of basic sinters

grodlja je potrebno zagotoviti visoko temperaturo, redukativno atmosfero in bazično žlindro. Pri kislih žlindrah je večja redukcija silicija in slabše razžveplanje, pri bazičnih pa boljše razžveplanje in slabša redukcija silicija. Po dosedanjih znanih podatkih je ugotovljeno,<sup>8</sup> da aktivnosti silicija in ogljika z naraščajočo vsebnostjo žvepla rasteta, kar pomeni, da višja vsebnost žvepla vpliva tako, da koncentraciji ogljika in silicija padata. Če naraste vsebnost žvepla več, kot so njegove normalne vsebnosti v grodlju, pade vsebnost ogljika še močneje. To pomeni, da med žveplom in ogljikom obstaja fizikalno-kemični odnos, tako, da žveplo znižuje topnost ogljika v železu in nasprotno, ogljik povečuje aktivnost žvepla v železu ter s tem pospešuje proces razžveplanja. Laboratorijski poskusi so pokazali, da se s povečanjem vsebnosti silicija v talini zmanjšuje odstotek ogljika, pri čemer moramo upoštevati tudi vsebnosti žvepla, mangana in fosforja. Pri industrijskih poskusih proizvodnje sivga grodlja ni močno izražen vpliv silicija na naogljčenje zaradi visoke vsebnosti žvepla.<sup>9</sup> Železo, ki je vezano na žveplo, se ne

## 5.0 ZAKLJUČKI

Silicij se vedno pojavlja v železovih rudah v obliki SiO<sub>2</sub> ali v kompleksnih spojinah s CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in FeO. V glavnem je vsebnost silicija v rudah znatno višja kot CaO, tako je jalovina močno kisla.

Silicij se reducira v plavžu z ogljikom iz koksa pri relativno visokih temperaturah. Če je pri redukciji SiO<sub>2</sub> prisotno kovinsko železo, deluje kot katalizator in znižuje temperaturo začetka redukcije na 1050 °C. Redukcija SiO<sub>2</sub> je endoterm proces, tako da povečanje temperature pospešuje redukcijo. Pri proizvodnji sivga livarskega grodlja s povečano vsebnostjo silicija je potrebno voditi proces s kislimi žlindrami CaO/SiO<sub>2</sub> = 0,8—0,9.

Laboratorijski poskusi redukcije kislih in bazičnih sintrov s povečano vsebnostjo mangana s koksom v Tammannovi peči pri temperaturah 1500, 1550 in 1600 °C so pokazali, da bazičnost sintra, temperatura in čas trajanja poskusov močno vplivajo na porazdelitev silicija med žlindro in talino.

Tudi mangan vpliva na vsebnost silicija v grodlju. Iz plavžarske prakse je že znano, če je v vložku nizek odstotek mangana, se proizvaja grodelj z nizkim odstotkom silicija.

Silicij močno vpliva na razžveplanje grodlja, saj je pri kislih žlindrah (S)/[S] med 2,8 in 11,0 ter pri bazičnih znatno višji, in sicer od 54,3 do 270,0.

Laboratorijski poskusi so pokazali, da se s povečanjem vsebnosti silicija v talini zmanjšuje odstotek ogljika, pri čemer moramo upoštevati tudi vsebnosti žvepla, mangana in fosforja.

# LITERATURA

1. P. V. Geld, O. A. Esin: Procesi visokotemperaturno vstajenja. 1957, 345—518
2. B. Marinček: Prilog sistematični termodinamike metalurških procesa, Metalurgija, 1977, 3, 3—16

3. J. Lamut, F. Mlakar, V. Tudić: Znižanje silicija v talini za trde valje, Poročilo FNT, VTO Montanistika odsek za metalurgijo, 1984.
4. K. H. Peters, E. Beppler, B. Gerstenberg, U. Janhsen: Stahl und Eisen, 1986, 17, 51—57
5. W. Oelsen, O. Oelsen: Archiv für Eisenhüttenwesen, 1964, 6, 487—494
6. S. P. Košev, B. N. Žerebin, P. P. Mišin, A. E. Parenkov, V. S. Švedov: Metalurgija čuguna, 1978, 3, 19—22
7. G. Todorović, J. Lamut, B. Dobovišek, L. Šketa, M. Tolar, A. Valant: Študij redukcije silicija iz železovih rud, Poročila Metalurškega inštituta, Ljubljana 1987
8. J. S. Jusfin, M. A. Alter, P. P. Mišin, G. I. Urbanovič, T. V. Miškina, V. A. Šaltov: Metalurg, 1982, 11, 10—12
9. G. Todorović, J. Lamut, B. Dobovišek, J. Kramer, J. Zupšek, B. Sedlar, A. Valent: Naogljčenje grodlja med redukcijo, Poročila Metalurškega inštituta, Ljubljana 1985.

# ZUSAMMENFASSUNG

Silizium kommt in dem Hochofen mit dem Eisenerz, mit den Flussmitteln und mit der Koksasche in Form von  $\text{SiO}_2$  oder durch komplexe Verbindungen mit  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{FeO}$ . Es gibt hauptsächlich immer mehr  $\text{SiO}_2$  in den Erzen als  $\text{CaO}$  so, dass das Nebengestein stark sauer ist. Wenn der Hochofenmüller aus saueren schlecht reduzierbaren Erzen oder Sinter zusammengesetzt ist, dann befindet sich bei der Temperatur der Bildung von Primärschlacke der grösste Teil von Eisen in Form von Wüstit so, dass wegen der Anwesenheit leicht schmelzender Eisensilikate schon sehr früh flüssige saure Schlacke gebildet wird. Aus solcher Schlacke wird  $\text{SiO}_2$  durch Kohlenstoff aus Koks reduziert wobei metallisches Eisen Silizium sehr stark in sich auflöst.

Laboratorische Versuche der Reduktion von saueren und basischen Sintern mit erhöhtem Mn Gehalt mit Koks

im Tamman Ofen bei Temperaturen 1500, 1550 und 1600 °C zeigten, dass die Basizität des Sinters, die Temperatur und die Dauer des Versuches stark die Verteilung von Silizium zwischen der Schlacke und Bad beeinflussen. Auch Mangan beeinflusst den Siliziumgehalt im Roheisen. Aus der täglichen Praxis der Roheisengewinnung ist bekannt, wenn im Möller ein niedriger Mangan-gehalt ist wird Roheisen mit niedrigem Siliziumgehalt erzeugt. Bei höherem Siliziumgehalt in der Schmelze wird der Kohlenstoffgehalt kleiner, wobei auch der Gehalt von Schwefel, Mangan und Phosphor berücksichtigt werden müssen. Silizium hat einen grossen Einfluss auf die Entschwefelung von Roheisen, den das Verteilungsverhältnis (S)/[S] bei den sauren Schlacken ist zwischen 2,8 und 11,0 gegenüber den basischen, wo es beträchtlich höher ist und zwar zwischen 54,3 und 270,0.

# SUMMARY

Silicon arrives into blast furnace with ore, fluxes and coke ash in form of  $\text{SiO}_2$  or complex compounds with  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and  $\text{FeO}$ . In general,  $\text{SiO}_2$  content in ores is essentially higher than that of  $\text{CaO}$ , thus the gangue is acidic. If the blast-furnace burden consists of acidic low-reducible ore or sinter the majority of iron is still in form of wustite in the temperature range of formation of primary slag. Thus a low-melting acidic slag is formed due to presence of low-melting iron silicates.  $\text{SiO}_2$  from such a slag can be reduced by carbon from coke, and metallic iron dissolves great amounts of silicon.

Laboratory experiments of reduction of acidic and basic sinters with increased content of manganese with

coke in Tamman furnace at 1500, 1550, and 1600 °C showed that the sinter basicity, the temperature and duration of experiments have a great influence on the silicon distribution between slag and metallic melt. Also manganese has influence on the silicon content in pig iron. It is known from the blast-furnace practice that low percentage of manganese in burden enables to manufacture low-silicon pig iron. Increased silicon content in the melt reduces the amount of carbon, but simultaneously also contents of sulphur, manganese, and phosphorus must be taken in account. Silicon highly influences the desulphurisation of pig iron since in acidic slags the (S)/[S] ratio is between 2.8 and 11.0 while it is much higher in basic slags where ratios from 54.3 to 270.0 were achieved.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кремний поступает в доменную печь с рудой, с флюсами и с пеллом кокса в форме  $\text{SiO}_2$  или же в форме комплексных соединений с  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeO}$ . Процент  $\text{SiO}_2$  составляет главным образом самую большую долю пустой породы в железных рудах, так что пустая порода очень кислая. Если колоша домы содержит кислые, плохо восстанавливаемые железные руды или агломерат, то при температурах образования первичного шлака большая часть железа находится в форме вюстита так, что, вследствие присутствия легко плавких железосодержащих силикатов образуется очень рано жидкий кислый шлак. Из такого шлака легко восстанавливается  $\text{SiO}_2$  с углеродом из кокса, причём металлическое железо сильно растворяет кремний.

Лабораторные опыты восстановления кислых и основных агломератов с повышенным содержанием марганца с ко-

ском в печи по Тамману при температурах 1500, 1550 и 1600 °C показали, что основность агломератов, температура и время длительности опытов сильно влияют на распределение кремния между шлаком и расплавом. Марганец также влияет на содержание кремния в чугунах. Из практики выплавки доменного процесса известно, что если в колоши доменной печи низкий процент марганца, то получается чугун с низким процентом кремния. Увеличенное содержание кремния в расплаве уменьшает процент углерода, при чём надо иметь во внимании содержание серы, марганца и фосфора. Кремний сильно влияет на обессеривания чугуна и содержание серы в кислых шлаках (S)/[S] находится между 2,8 и 11,0, а при основных шлаках гораздо выше т. е. от 54,3 до 270,0.

П. Бергер/Целье