



25
Mn
Mañaneze
26

14
Si
Clìcon
8.3%

24
Cr
Chromium
84

ПРОФ. Д-Р АЛЕКСАНДАР ДИМИТРОВ

ФЕРОЛЕГУРИ

СКОПЈЕ 2026

Издавач:

Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ во Скопје
Бул. „Гоце Делчев“ бр. 9, 1000 Скопје
www.ukim.edu.mk

Уредник за издавачка дејност на УКИМ:

проф. д-р Биљана Ангелова, ректор

Уредник на публикацијата:

проф. д-р Александар Димитров, Технолошко металуршки Факултет– Скопје

Рецензенти:

1. проф. д-р Перица Пауновиќ
2. проф. д-р Ана Томова

Техничка обработка:

Проф. д-р Александар Димитров

Лектура на македонски јазик:

Ивана Слободан Коцевска

Илустратор:

Проф. д-р Александар Димитров

CIP - Каталогизација во публикација
Национална и универзитетска библиотека "Св. Климент Охридски", Скопје

669.15.05-198(075.8)

ДИМИТРОВ, Александар
Феролегури [Електронски извор] / Александар Димитров ; [илустратор
Александар Димитров]. - Скопје : Универзитет "Св. Кирил и Методиј", 2026

Начин на пристапување (URL): <https://ukim.edu.mk/e-book/00164>. - Текст
во PDF формат, содржи 359 стр., илустр. - Наслов преземен од екранот. -
Опис на изворот на ден 16.02.2026. - Библиографија: стр. 351-353

ISBN 978-9989-43-551-5

а) Феролегури -- Производство -- Металургија -- Високошколски учебници

COBISS.MK-ID 68131333

Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ во Скопје



Ф Е Р О Л Е Г У Р И

Александар Димитров

Скопје 2026

ПОСВЕТА

На мојот починат брат
Орданчо Димитриев,

со благодарност за љубовта, поддршката и човечката топлина
кои ми ги даруваше низ целиот живот.

Неговата тивка присутност, достоинство и вера
во трудот и знаењето
остануваат моја трајна инспирација.

Оваа книга е скроман знак на почит
кон неговиот лик и спомен.

ПРЕДГОВОР

Феролегурите се столбот на современата индустрија на челик и леано железо. Од првите обиди за контролирање на својствата на железото со додавање природни минерали, па сè до денешните високотехнолошки процеси, производството и примената на феролегури претставува клучна алка во развојот на металургијата. Нивното значење се чувствува во секој сегмент на современото општество: од градителството и машинството, до енергетиката, транспортот и напредните технологии.

Основната улога на феролегурите е внесување легирачки елементи во стопен челик или железо со цел да се подобрат механичките, хемиските и термиските својства на готовиот материјал. Манганот ја зголемува жилавоста, хромот обезбедува отпорност на корозија, силициумот дејствува како силен дезоксидатор, а елементите како молибден, ванадиум и ниобиум придонесуваат за подобра отпорност на високи температури на челичната структура. Со правилна комбинација на овие легирачки елементи се создаваат специјални челици кои ги исполнуваат најстрогите стандарди на современата индустрија.

Историјата на феролегурите е историја на постојан технолошки напредок. Првите индустриски процеси во 19 век користеле едноставни високи печки за редукција на руди. Денес, современите електролачни и електропечки со високи температури и прецизна контрола на атмосферата овозможуваат производство на легури со точно определени хемиски состави и висока чистота. Овие достигнувања не само што ја подобрија економичноста на производството, туку и овозможуваат поеколошки процеси со намалени емисии и подобра енергетска ефикасност.

Оваа книга има за цел да им обезбеди на студентите, инженерите и истражувачите систематски преглед на теоријата, технологијата и

примената на феролегурите. Во неа се опфатени темите што го сочинуваат темелот на оваа дисциплина: од минералошките карактеристики на рудите, преку термодинамиката и кинетиката на редукционите процеси, па сè до индустриските практики, модерните печки и прашањата за одржлив развој и заштита на животната средина.

Нашата цел не е само да ги изложиме фактите, туку да поттикнеме критичко размислување и да охрабриме нови идеи за унапредување на процесите. Веруваме дека познавањето на феролегурите не е само специјалистичка вештина, туку неопходно знаење за секој што сака да придонесе кон иднината на металургијата и материјалите.

Се надеваме дека оваа книга ќе послужи како сигурен водич за сите кои сакаат да го совладаат патот од руда до легура и да ја разберат суштинската улога на феролегурите во современиот свет.

З а А В Т О Р О Т



Проф. д-р Александар Димитров (1958, Кавадарци) е редовен професор на Технолошко-металуршкиот факултет при Универзитетот „Св. Кирил и Методиј“ во Скопје и реномиран научник во областа на екстрактивната металургија, техничката електрохемија и науката за наноматеријалите. Дипломирал на Металуршкиот факултет во Скопје во 1983 година, а звањето доктор на технички науки го стекнал во 1997 година.

Академското усовршување го реализирал преку меѓународни истражувачки престои, меѓу кои шестмесечна специјализација на Универзитетот во Лидс како стипендист на British Council и постдокторски студии на University of Cambridge, Department of Materials Science and Metallurgy, финансирани од Royal Society и НАТО.

Кариерата ја започнал во индустрискиот сектор („КУПРУМ“ – Скопје), а од 1988 година е трајно ангажиран во наставно-научната дејност на факултетот, каде напредувал до редовен професор и во периодот 2007–2015 година ја извршувал функцијата декан. Автор е на над 120 научни трудови и носител на меѓународен патент за електролитичка постапка за производство на јаглеродни наноцевки. Активно бил вклучен во работата на професионални здруженија, извршувајќи ја функцијата претседател на Инженерската институција на Македонија и потпретседател на Балканскиот сојуз на металурзите.

Содржина

Поглавје 1 Теорија	9
1. Производство на феролегури	15
1.1. Постапки за производство на феролегури	15
1.1.1. Производство на феролегури во висока печка.....	15
1.1.2. Електрокарботермиски постапки	15
1.1.3. Металотермиски постапки	17
1.1.4. Хидрометалуршки постапки	18
1.2. Физичко-хемиски основи.....	20
1.2.1. Карботермиска редукција на метални оксиди	20
1.2.1.1. Термодинамички основи.....	21
1.2.1.1.1. Редукција на металните оксиди со CO.....	30
1.2.1.2. Редукција на металните оксиди со јаглерод.....	35
1.2.1.3. Редукциони процеси на сложени системи.....	37
1.2.2. Механизам на карботермиска редукција.....	43
1.3. Прашања и одговори за проверка на знаењето	56
Поглавје 2 Јаглеродни електроди.....	62
2. Улогата на електродите и услови кои тие треба да ги исполнат.....	62
2.1. Типови на електроди кои се користат во производството на феролегури ..	63
2.1.1. Електроди од аморфен јаглерод	63

2.1.2. Графитни електроди	65
2.1.3. Седербергови електроди	73
2.1.4. Ракување со електроди	80
2.2. Прашања и одговори.....	82

Поглавје 3 Феросилициум

3.1. Физичко-хемиски својства.....	95
3.2. Суровини за производство на Fe-Si.....	100
3.2.1. Руда.....	100
3.2.2. Кварц.....	101
3.2.3. Кварцит.....	101
3.2.4. Калцедонит.....	102
3.2.5. Железо.....	102
3.3. Редукциони средства.....	103
3.3.1. Јаглен.....	103
3.3.2. Петрол кокс.....	103
3.3.3. Металуршки кокс.....	103
3.4. Видови печки за производство на феросилициум.....	104
3.4.1. Отворени и затворени печки.....	106
3.4.2. Контрола на процесот.....	106
3.4.3. Производство на феросилициум во електролачна печка.....	107
3.5. Физичко-хемиски основи на процесот.....	109
3.6. Технологија на производство на Fe-Si.....	114

3.6.1. Пробод и излевање.....	121
3.6.2. Контрола на производството	122
3.7. Примена на Fe-Si.....	124
3.8. Прашања и одговори.....	126
3.9. Задачи.....	134
3.10. Листа на кратенки, симболи и индекс.....	141

Поглавје 4 Фероманган..... 144

4.1. Основни карактеристики.....	144
4.2. Суровини за производство на фероманган.....	149
4.2.1. Подготовка на суровините	149
4.3. Карботермиски процес	151
4.3.1. Физичко-хемиски основи.....	151
4.3.1.1. Редукција на оксидите на манганот	151
4.3.1.2. Редукција на оксидите на железото	157
4.4. Особини на троската.....	159
4.4.1. Хемиски, минералошки и структурен состав.....	159
4.4.2. Системи на троската.....	161
4.5. Производство на јаглороден фероманган	163
4.5.1. Производство на фероманган без додавање топител.....	164
4.5.2. Производство на фероманган со додавање топител.....	165
4.5.3. Печки за производство на високојаглороден Fe-Mn.....	167
4.6. Производство на фероманган афине и сурафине.....	171

4.6.1. Теоретски основи.....	172
4.6.2. Печки за производство на нискојаглероден фероманган.....	173
4.7. Задачи.....	175
4.8. Листа на кратенки, симболи и индекси	187

Поглавје 5 Силикоманган 189

5.1. Производство на силикоманган.....	191
5.1.1 Топење.....	193
5.1.2. Металургија на процесот.....	198
5.2. Прашања и одговори	208

Поглавје 6 Фероникел..... 212

6.1. Производство на фероникел (Fe–Ni).....	216
6.1.1.Производство на Fe–Ni од примарни суровини.....	216
6.1.2. Производство на Fe–Ni од секундарни суровини.....	221
6.2. Производство на Fe–Ni во ротирачка печка.....	222
6.3. Рафинирање на фероникел.....	237
6.4. Производство на Fe-Ni во Кавадарци	239
6.4.1. Суровини за производство	239
6.4.2. Подготовка на рудата	240
6.4.3. Пелетизација и предредукција.....	242
6.4.4. Ротациона печка.....	244
6.4.5. Топење во електролачна печка.....	246

VII

6.4.6. Рафинација и леење	248
6.5. Прашања со одговори	251
6.6. Задачи	255
6.7. Листа на кратенки, симболи и индекси	271

Поглавје 7 Феротитан 274

7.1. Производство на феротитан.....	274
7.1.1 Суровини.....	275
7.1.2. Физичко-хемиски принципи на процесот на добивање	276
7.1.2.1.Методи на производство на феротитан	276
7.1.2.2. Технологија на топење	280
7.1.2.3. Пресметка на шаржа	282
7.2. Прашања и одговори.....	292
7.3. Задачи.....	295
7.4. Листа на кратенки, симболи и индекси	304

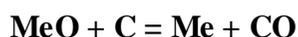
Поглавје 8 Фероволфрам..... 309

8.1. Примена на фероволфрам	310
8.2. Физичко-хемиски својства	310
8.3. Суровини.....	312
8.4. Технологија на топење	312
8.5. Алумотермиско производство	324
8.6. Прашања и одговори.....	326

Поглавје 9 Феромолибден.....	328
9.1. Вовед	328
9.2. Суровини.....	330
9.3. Физичко-хемиски принципи.....	336
9.4. Технологија на топење	339
9.4.1. Постапка на топење	340
9.5. Методи за контрола	343
9.6. Постигнати резултати.....	344
9.7. Прашања и одговори.....	346
9.8. Задачи.....	348
Поглавје 10 Зелена металургија	354
10.1. Зелена металургија и современи предизвиц.....	354
10.1.1 Принципи и цели на зелената металургија.....	354
10.1.2. Современи предизвици во производството.....	355
10.2. Енергетска ефикасност	356
10.3. Дигитализација и автоматизација.....	356
10.4. Управување со отпад и циркуларна економија.....	356
10.5. Регулативи и глобални трендови.....	357
10.6. Перспективи за развој.....	358
Примери од индустрија.....	360
Литература	

Поглавје 1 Теорија

Феролегурите кои имаат техничка важност се легури на железото со обоените метали и други елементи. Феролегурите имаат двојна примена и тоа за дезоксидација на метални оксиди при производството на метали или легури и второ, за легирање и добивање специјални челици. И двете наведени функции на феролегурите се последица на присуството не на железото, туку на другиот метал, односно елемент во феролегурата. Причината за употребата на овие метали, односно елементи во вид на феролегури, а не во чиста состојба, лежи во невозможноста или во нерентабилноста на нивното добивање во чиста состојба. Карактеристично за сите нив е што се добиваат од нивните оксиди по пат на соодветна редукција. Доколку при оваа редукција истовремено се врши и редукција на железните оксиди до железо, вака добиеното течно железо го раствора веќе редуцираниот метал со што ја намалува неговата концентрација и ја помрднува надесно рамнотежата на реакцијата на неговото добивање:

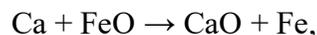


Од друга страна, присуството на железото овозможува оваа реакција да се одвива на пониска температура.

Доколку, при работните услови, металниот оксид MeO е постабилен од јаглен моноксидот, тогаш во горната реакција нема да се користи јаглерод, туку некој друг редуценс кој во тие услови има поголем афинитет спрема кислородот од металот што се произведува (Me).

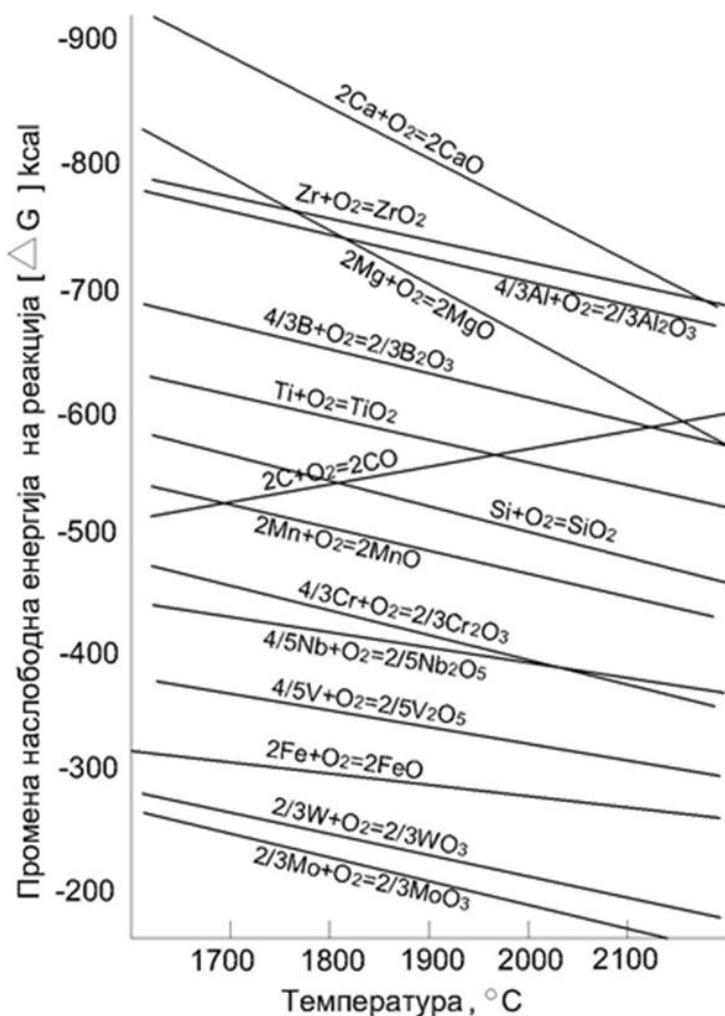
Редот на истиснувањето на метали од нивните оксиди со помош на други метали или неметали е определен со постојаноста на оксидите. Стабилноста на оксидите се изразува преку вредноста на нормалните слободни енталпии од нивното создавање, ΔG^0 . Бидејќи вредноста на ΔG^0 зависи од температурата, произлегува дека и стабилноста на оксидите се менува со температурата. На следниот дијаграм, сл.1.1, е прикажана промената на слободната енергија на создавањето различни оксиди во зависност од температурата.

Од дијаграмот на слика 1, гледаме дека освен за јаглерод моноксидот, постојаноста на оксидите опаѓа со температурата. Од него, исто така, може да се види гореспомнатиот ред на истиснувањето на металите од нивните оксиди. На пример, гледаме дека при иста температура CaO е попостојан од FeO . Ова значи дека калциумот може да го истисне железото од неговиот оксид, спрема реакцијата:



додека одвивањето на оваа реакција во спротивна насока е невозможно.

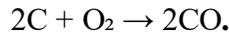
Во општ случај, редуцијата на металните оксиди со други метали (или неметали) е можна ако на дадената температура вредноста на ΔG^0 на оксидот на редуценсот е понегативна од вредноста на ΔG^0 на металниот оксид што сакаме да го редуцираме. Ова значи дека кој било оксид од дијаграмот може да се редуцира со елемент кој на дијаграмот се наоѓа над него



Слика 1.1. ΔG° – T дијаграм за редуција на оксиди со CO

Бидејќи јаглеродот е најдостапен и најевтин редуценс, а покрај тоа стабилноста на неговиот оксид покажува извесна аномалија во однос на другите оксиди, да видиме како ќе се владее тој како редуценс. Јаглеродот може да ги редуцира оние метални оксиди кои, на дадена температура, имаат попозитивна вредност на ΔG° од вредноста на ΔG° на јаглерод моноксидот. Оттука може веднаш да ги определиме и најниските температури на кои може да се одвива редуцијата на соодветни метални оксиди со јаглеродот.

Тоа се температурите што одговараат на точката на пресекот на правите за соодветниот метал со правата што одговара на реакцијата:



Така, за редукција на MnO , минималната температура е 1700 К, за редукција на SiO_2 е потребна температура над 1800 К, додека за редукција на Al_2O_3 би била потребна температура над 2300 К. Според тоа, без оглед на потребата за високи температури, јаглеродот се појавува како универзален редуценс за металните оксиди. Меѓутоа, тој има еден голем недостаток. Тоа е создавањето метални карбиди што ја валкаат добиената легура внесувајќи во неа јаглерод, со што ја чинат непогодна за производство на специјални челици.

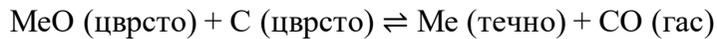
Ова се објаснува со поголемата стабилност на металните карбиди во однос на чистите метали, односно со понегативната вредност на слободните енталпии на реакциите во кои се создаваат метални карбиди во однос на вредностите на ΔG^0 на реакциите во кои се создаваат чисти метали. Колку разликата на овие две вредности на ΔG^0 е поголема, толку е потешко да се добијат легури без јаглерод.

Затоа, во случаи кога се потребни феролегури без јаглерод, мора да се користат други редуценси. Покажано е дека феролегурите богати со силициум содржат многу мали количини јаглерод.

Ова се објаснува со фактот што силициумот има поголем афинитет спрема металите од јаглеродот и затоа ги разлага карбидите. Покрај тоа, силициумот гради со јаглеродот силициум карбид, SiC , кој практично е нерастворлив во течните метали.

Создавањето карбиди на металите при редукција на оксидите со јаглерод може да се спречи, ако притисокот над системот се намали толку што карбидите ќе станат непостојани во присуство на оксидите на металите.

Реакциите на редукција на металните оксиди со јаглеродот се ендотермни, што значи дека за нивното одвивање е потребно на системот да му се доведува топлина. Во општ случај тие може да се претстават со равенката:



Со отстранувањето на јаглерод монооксидот од реакцискиот систем рамнотежата на оваа реакција се поместува надесно, со што се зголемува приносот на металот.

Од претходниот дијаграм се гледа дека редукцијата на железниот оксид се одвива многу полесно од редукциите на другите метални оксиди. Ова е од голема важност при производството на феролегури.

Железото, како основна компонента на феролегурата, го раствора металот што настанал со редукцијата, ја смалува на тој начин неговата концентрација и со тоа ја поместува надесно и рамнотежата на реакцијата во која се добива металот. Во некои случаи, легирањето е придружено со натамошно намалување на слободната енергија, што, исто така, ја олеснува редукцијата. При растворањето на металот во железото се намалува и напонот на пареите на металот, а со тоа се намалуваат и загубите на металот со испарување.

Бидејќи легурите обично имаат пониски точки на топење од чистите метали, легирањето на металот со железо при производството на феролегури овозможува работа на пониски температури, со што се врши заштеда на енергија и се продолжува векот на траење на облогата на печката.

Во зависност од природата на редуцентот, како и од постројката во која се одвива процесот, разликуваме повеќе постапки за производство на феролегури.

Феролегурите претставуваат група металуршки производи добиени со легирање на железо со еден или повеќе елементи, како

што се: силициум, манган, хром, никел, молибден и други. Тие имаат клучна улога во производството и рафинирањето на челикот, бидејќи овозможуваат контролирање на хемискиот состав, механичките својства и микроструктурата на челичните легури.

Производството на феролегури најчесто се одвива во електропечки, при високи температури, преку карботермиска редукција на оксидни руди со јаглеродни редукциски средства. Изборот на суровини, видот на печката и технолошките параметри директно влијаат врз квалитетот, составот и енергетската ефикасност на процесот. За студентите по металургија, разбирањето на процесите за производство на феролегури претставува основа за изучување на современото производство на челик и напредните металуршки технологии.

1. Производство на феролегури

1.1. Постапки за производство на феролегури

Постапките што можат да се користат за производство на феролегури можеме да ги поделиме во следниве групи:

- Добивање феролегури во висока печка,
- Електрокарботермиски постапки,
- Електросиликотермиски постапки,
- Металотермиски постапки,
- Хидрометалуршки постапки.

1.1.1. Производство на феролегури во висока печка

Висока печка може да се употреби за добивање феролегури со употреба на јаглерод како редуционо средство. Меѓутоа, со нив можат да се добијат само нископроцентни феролегури (со голем % Fe), додека за добивање на побогати легури високата печка е непогодна, затоа што не овозможува работа на потребните температури за тоа. Редуценсот мора да е евтин за производството на овие феролегури да биде економично.

1.1.2. Електрокарботермиски постапки

Овие постапки можат да бидат континуирани и дисконтинуирани. При дисконтинуираните, производот може да биде течна легура или тврд блок од легура.

а) Континуирана постапка

По оваа постапка, во отворот за хранење на електричната печка континуирано се уфрлува руда и погоден вид кокс или антрацит, а добиената легура и триската периодично се испуштаат низ отворите наменети за тоа. Печките што се користат овде се со моќност од 5000 до 60000 KVA, па и повеќе.

Оваа постапка е погодна само за определени видови легури, односно за оние легури што можат да се добијат без јаглерод или, пак, оние кои можат да содржат јаглерод или силициум, така што не треба да се подложуваат на дополнителна рафинација. Еден дел од металниот оксид секогаш останува во троската. Процесот треба да се води така што во троската да не остане оксид на металот над границата кога процесот би бил нерентабилен.

По оваа постапка, која денес е прилично застапена, обично се произведуваат: феросилициум со 45 – 90 % Si, силикокалциум, силикоманган, фероманган со 4 – 5 % S и силикохром.

Како суровина се користат руди, рудни концентрати и згури од дисконтинуираните постапки (ако содржат доволно метален оксид).

б) Дисконтинуирана постапка

Континуираните постапки не можат секогаш да се применат за добивање на феролегури. Ограничувањата доаѓаат во прв ред при работа со помали печки (со моќност под 3000 KW), кои не се погодни за континуирана работа, бидејќи во нив целата шаржа станува течна и е невозможно повремено испуштање на металот и троската.

Со дисконтинуирана постапка се добиваат: ферохром, фероникел, ферокобалт и други.

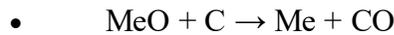
Тие имаат мала или средна содржина на јаглерод и мала содржина на силициум. Според тоа, оваа постапка е погодна за производство на високопроцентни легури со определена содржина на јаглерод и силициум.

Производството се изведува на следниов начин:

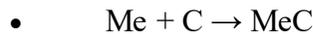
Најпрво на оксидната руда се дејствува со висок јаглерод за да се преведе во легура скоро целиот метал од оксидот, односно да се добие троска со мала содржина на оксид на металот што се

произведува. Вака добиената легура обично содржи **6 – 8 % C**. Откога ќе се испушти троската од печката, на легурата се дејствува со определено количество оксидна руда, со што до извесен степен се отстранува од неа јаглеродот.

Се одвиваат следниве реакции:



(прва фаза)



(втора фаза)



Со ваков пристап, содржината на јаглеродот се смалува на 1 – 2 %. По завршената редукција, троската и легурата се леат во погодни калапи.

Некои феролегури, како феромолибден, фероволфрам и други, имаат многу висока точка на топење и затоа не можат да се излеваат од печките. Затоа тие се добиваат во вид на блокови. Притоа треба да се внимава да се добие блок со хомоген состав, кој се вади од печката откако ќе се излади.

1.1.3. Металотермиски постапки

Во оваа група спаѓаат алуминотермиската и сите други постапки каде што добивањето метали или легури може да се одвива без да се доведува топлина однадвор.

По алуминотермиската постапка денес се произведуваат: хром, манган, феротитан, феротантал и др.

Суровините за оваа постапка треба да се чисти, фино иситнети и добро измешани во шаржата. Ваквата смеса на оксиди и алуминиумов прав се пали со посебна иницијална смеса, а натаму

процесот се одвива сам од себе. Притоа треба да се внимава да се обезбеди создавање погодна троска.

Покрај алуминиумот, за вакви цели можат да се употребат и други метали, како магнезиумот и натриумот, се разбира, доколку тоа го дозволува економиката на процесот.

1.1.4. Хидроеталуршки постапки

Зголемувањето на цената на горивото и електричната енергија предизвика негативен економски ефект врз производството на феролегурите по пирометалуршки пат од руди со мал процент на металот што се екстрахира (на пр., при производство на фероникел од руди со помалку од 1 % никел).

Алтернативен процес со помало учество на енергија и гориво е таканаречениот хидрометалуршки процес. Во овој процес екстракцијата на основниот метал се врши по пат на лужење со киселина.

Најчесто лужењето се изведува во автоклави на високи температури и висок притисок, но не е исклучена можноста лужењето да се изведе и на ниски температури и атмосферски притисок.

Предности на хидрометалуршкото производство:

- Елиминирано е интензивното трошење на енергија за сушење и предредукција, бидејќи се користат необработени (сурови) руди.
- Голем процент од металот/металите се извлекуваат директно од рудата.
- Се постигнува селективна екстракција – на пример, железото на високи температури хидролизира и создава хематит и сулфурни соединенија (пирити).

Фази на процесот на лужење:

1. Киселинско лужење во автоклави – агитацијата се постигнува со вбризгување пара или механичко мешање.
2. Складирање на лужината во резервоари на атмосферски притисок.
3. Противструјно перење за одвојување на цврстата материја од лужината.
4. Извлекување на металот по пат на таложење.
5. Згуснување и перење – за концентрација на растворот; така згуснатиот материјал содржи околу 65 % цврста материја и е подготвен за понатамошна доработка.

1.2. Физичко-хемиски основи

Производството на феролегурите се базира на редукција на оксидните соединенија на одреден метал и легури. Кога овие елементи се сврзани во облик на сулфиди или карбонати, нивните суровини се третираат со дополнителна пирометалуршка постапка со цел главниот елемент да се трансформира во оксидно соединение.

За оценувањето на можноста на одвивањето како и насоката на оксидо-редукцискиот процес, се користат методи кои овозможуваат решавање на одредени проблеми:

а) Одредување на можноста за редукција на дадениот оксид на одреден елемент,

б) Одредување на степенот на извлекување на редуцираниот елемент, како и видот и својствата на крајниот продукт на процесот,

в) Определување на максималната брзина на редукција и потребното време за постигнување на крајниот резултат на процесот.

Дефинирањето на првите два услова се базира врз основа на термодинамичките големини на состојбата на одредениот систем (определен со големините на ΔG , K_p), т.е. ова се решава со термодинамиските методи.

Решавањето на третата потточка бара познавање за механизмот на одвивањето на реакцијата. Тоа може да биде решено со помош на методи предложени од хемиската кинетика. Со решавањето на трите погоре споменати потточки може да се претпостави реален технолошки процес за производство на феролегури со позитивни економски ефекти.

1.2.1. Карботермиска редукција на метални оксиди

1.2.1.1. Термодинамички основи

Од вториот принцип на термодинамиката следува дека сите процеси во природата, како и хемиските, можат да се одвиваат само

ако во текот на процесот се намалува слободната енергија на системот.

Ако слободната енергија на системот или слободниот термодинамички потенцијал при претворба на системот од почетната состојба во некоја крајна или секундарна состојба се намалува по вредност, т.е. $G_2 < G_1$ ($\Delta G < 0$), системот се стреми да премине во втората состојба и ако е во прашање хемиска реакција таа ќе се одвива надесно. Колку е понегативна вредноста на ΔG на хемиската реакција, за толку реакцијата ќе биде поместена надесно и обратно, ако вредноста на ΔG е позитивна или малку негативна, реакцијата нема да се одвива надесно, односно ќе се одвива налево $G_2 > G_1$ ($\Delta G > 0$).

Ако сакаме реакцијата да се одвива надесно, во тој случај кога $\Delta G > 0$ треба да се внесе енергија однадвор, што значи дека реакцијата не е егзотермна. Една реакција може да се одвива самостојно само во случај кога термодинамичкиот потенцијал се намалува, а ентропијата расте.

Поради ова треба да се прифати големината на промената на ΔG при одвивањето на реакцијата на добивање метален оксид како големина што ја определува насоката на одвивање на реакцијата, посебно афинитетот на металот спрема кислородот. Колку е поголема бројната вредност на оваа големина (по апсолутна вредност), толку е поголем афинитетот на металот спрема кислородот. Вредноста на ΔG на реакцијата зависи од почетната и крајната состојба (рамнотежна состојба) на посматраниот систем.

За да се изврши споредување на афинитетот на металот спрема O_2 , треба да се определи одредена почетна состојба. Ако рамнотежната константа се определува како однос помеѓу концентрацијата на продуктите и реактивите, оваа зависност помеѓу K_p и ΔG се определува од равенката на Вант-Хоф:

$$\Delta G = RT \ln K'_p - RT \ln K_p$$

каде што:

K_p – рамнотежна константа,

K'_p – големина што ја карактеризира почетната состојба на системот.

При константна температура, вредноста на K'_p може да се менува во широки граници, додека K_p останува константен.

За реакциите на дисоцијација на металните оксиди:



Кога MeO и Me се во цврста состојба и со константен состав, K'_p и K_p можат да бидат изразени соодветно со P_{O_2} и P'_{O_2} :

$$\Delta G_{\text{MeO}} = RT \ln P'_{\text{O}_2} - RT \ln P_{\text{O}_2} \quad (3)$$

Во согласност со претходниот израз, термодинамичкиот потенцијал на реакцијата на редукција на даден метал се менува во широки граници во зависност од вредностите на P'_{O_2} , и температурата.

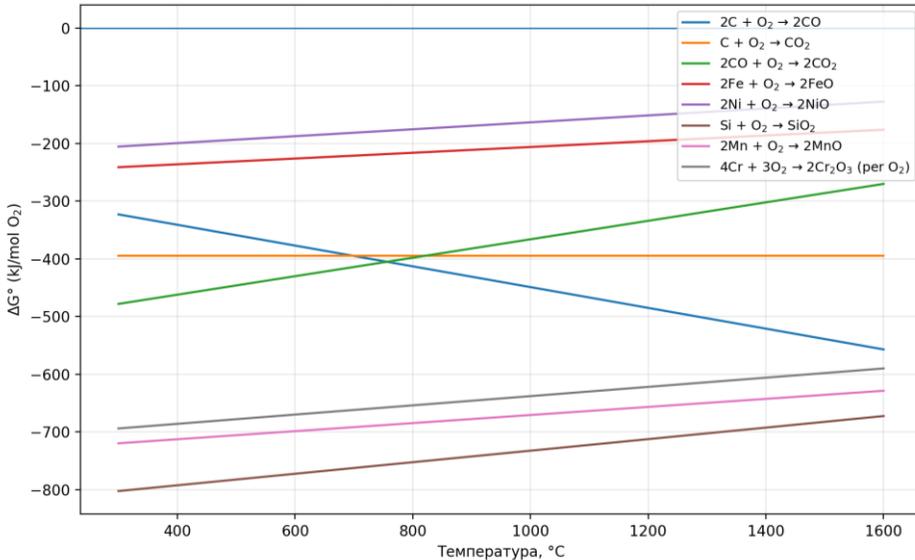
При промена на парцијалниот притисок на кислородот (P'_{O_2}) од нула до бесконечност, ΔG се менува од бескрајно негативна до бескрајно позитивна вредност, т.е. во зависност од излезната состојба на системот, афинитетот на металот спрема кислородот се менува во многу широки граници.

Следува дека ΔG на металниот оксид не може да служи како мерка за афинитетот на металот спрема кислородот. За крајна или стандардна состојба на системот, како основа за споредување се зема дека парцијалниот притисок на кислородот е една атмосфера.

При тие услови:

$$\ln P'_{\text{O}_2} = 0 \quad \text{и} \quad \Delta G_{\text{MeO}} = -RT \ln P_{\text{O}_2} = \Delta G^0 \quad (4)$$

Оваа вредност за ΔG^0 може да служи како мерка за споредување на афинитетот на металите спрема кислородот и се вика стандардниот термодинамички потенцијал на реакцијата.



Слика 1.2. Промена на ΔG^0 за реакцијата на образување на оксиди во зависност од температурата

Во општа форма равенката за стандардниот термодинамички потенцијал го има следниот облик:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad \text{или} \quad \Delta G^0 = -19.147 T \log K_p \quad [\text{J/mol O}_2]$$

Колку е поголема пресметаната вредност на ΔG^0 (негативна вредност), толку е поголем афинитетот на металот спрема кислородот. Со зголемување на температурата, вредностите на ΔG^0 се зголемуваат.

На дијаграмот на сл. 1.2 е прикажана зависноста на ΔG^0 од температурата при добивање различни метални оксиди.

За одредување на афинитетот спрема кислородот може да послужи и топлината на образување на металните оксиди.

Од равенката за термодинамичкиот потенцијал:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (5)$$

Се гледа дека при константна температура афинитетот на повеќе метали спрема кислородот зависи од вредноста на топлинскиот ефект на реакцијата на создавање на металните оксиди ΔH^0 (при $\Delta S^0 \ll \Delta H^0$). Овие големини се однесуваат за константни маси на кислород, како, на пример, за 1 mol или 1 g-атом кислород.

Колку ќе биде поголем топлинскиот ефект на создавање на металниот оксид, толку ќе биде поголем и афинитетот на металот спрема кислородот.

Споредувањето на афинитетот на металите спрема кислородот преку вредностите на топлинскиот ефект на создавање металните оксиди е погоден метод за претходна и ориентациона пресметка и има само квалитативен карактер. Посебно внимание треба да се посвети при споредување блиски термодинамички големини на ΔH .

Секој редукциски процес истовремено е и оксидациски процес. Ако почетниот оксид губи кислород, односно ако се редуира, другата компонента (редуценс) се оксидира, односно создава хемиско соединение со кислородот.

Овој факт овозможува сложените оксидо-редукциски процеси да се разложат на едноставни процеси, а со тоа и да се олесни нивното изучување.

Ако ја посматраме реакцијата на редукција:



каде што:

- Me е метал кој образува оксид од типот MeO, а
- R е компонента која се користи како редуценс.

Редуценс може да биде само компонента која има поголем хемиски афинитет спрема O_2 во споредба со металот од металниот оксид кој сакаме да го редуцираме.

Понатаму, би требало да се одреди вредноста на ΔG за реакциите:



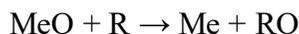
Ако во реакцијата учествуваат само чисти компоненти, вредностите на хемиските афинитети на Me и R спрема кислородот се добиваат преку изразите:

$$\Delta G_a^0 = -19,147 T \lg K_{pa} = -19,147 T \lg PO_2(\text{MeO}) \quad (9)$$

$$\Delta G_b^0 = -19,147 T \lg K_{pb} = -19,147 T \lg PO_2(\text{RO}) \quad (10)$$

$PO_2(\text{MeO})$ и $PO_2(\text{RO})$ – парцијални притисоци на дисоцијација на оксидите кои стапуваат во реакцијата.

Условот за одвивање на реакцијата (6) во правец на редукција на металниот оксид:



се определува од неравенството:

$$\Delta G_b^0 < \Delta G_a^0 \quad (11)$$

или, ако реакцијата (6) се разгледува како збирна, резултатот добиен од разликата на ΔG за реакциите (7) и (8) може да се заклучи:

$$\Delta G^0 = \frac{1}{2} (\Delta G_b^0 - \Delta G_a^0) < 0 \quad (12)$$

За да се изврши оценка на редукционата способност на редуценсите $R_1, R_2, R_3...$ треба да се постават соодветни вредности на $\Delta G_{b1}, \Delta G_{b2}, \Delta G_{b3}...$ со вредностите на ΔG_a^0 . Редуционата

способност на овие компоненти во однос на MeO ќе расте со намалување на вредноста на ΔG_b .

Условот за протекување на реакцијата (6) во правец на редуција може да се одреди и преку парцијалните притисоци. Од равенките (9) и (10) следува дека односот (11) е еквивалентен со:

$$p_{O_2}(RO) < p_{O_2}(MeO) \quad (13)$$

Редуценс на одреден метален оксид може да биде само компонента R, чиј оксид има понизок парцијален притисок на кислородот во однос на оксидот што треба да се редуцира, при исти термодинамички услови. Колку е понизок парцијалниот притисок на кислородот на оксидот на редуценсот, толку тој е поуспешен редуценс.

По аналоген пат може да биде определен редот на стабилност на металните оксиди, односно тешкотијата за нивното редуцирање преку големината на негативната вредност на промената на создавањето на ΔG_a^0 и малите вредности на $PO_2(MeO)$.

За одредување на конкретните односи на металните оксиди и нивните можни редуценси ќе се навратиме уште еднаш преку следењето на промената на хемискиот афинитет спрема кислородот.

Линијата на промената на ΔG^0 за реакција на оксидирање на јаглеродот го разделува дијаграмот на зависноста на промената на термодинамичкиот потенцијал на создавање на металните оксиди на две области, и тоа карботермиски и металотермиски, во зависност од температурата.

Теоретски, секој метал кој во реакцијата со кислородот создава постабилен оксид може да се користи за редуценс на метален оксид кој е помалку стабилен.

За практични услови на одвивање на редуцијата треба да е исполнет условот:

- разликата на термодинамичките потенцијали на создавање на металните оксиди – **оксидот кој го редуцираме и оксидот на редуценсот** – да не биде помала од 1×10^5 J.

Ако оваа разлика е помала, тогаш реакцијата не се одвива до крај, така што во троската се среќава металниот оксид што треба да се редуцира, а во металот присуство на метал-редуценс.

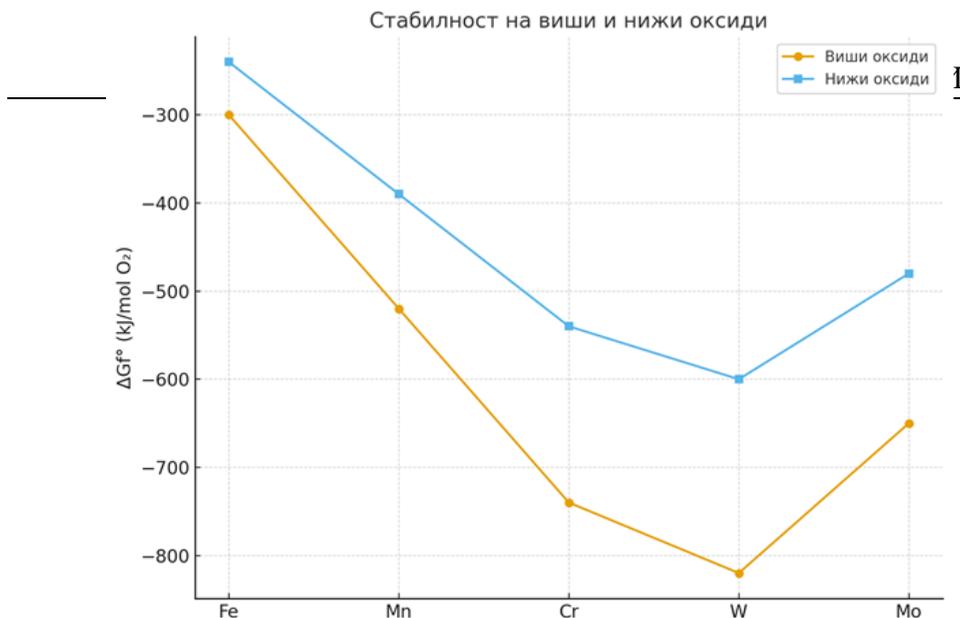
При доволно високи температури се забележува дека јаглеродот е универзален редуценс. Од термодинамичка гледна точка нема метален оксид кој не би можел да се редуцира со јаглеродот. Ограничената примена на јаглеродот како редуценс може да биде предизвикана од две причини:

1. Непожелното присуство на јаглеродот во металот (на пр., за Mn, Cr и др.).
2. Потребата од висока температура за одвивање на процесот (на пр., TiO, BeO и др.).

Ако елементот има повеќе оксиди, во процесот на редукција на тие оксиди поголемо влијание има стабилноста на пониските оксиди. На сл.1.3 се прикажани вредностите на промените на ΔG^0 за создавање на вишите и пониските оксиди на некои елементи.

Анализата на дијаграмот на сл. 1.3. покажува дека пониските оксиди се постабилни од вишите оксиди и затоа потешко се редуцираат. Затоа, можноста за добивање даден елемент со редукција најмногу зависи од стабилноста на неговиот понизок оксид.

За да се определи можноста за редукција на некој елемент од неговиот оксид, важна улога има степенот на извлекување на металот од влезната суровина.



Слика 1.3. Споредба на стабилност на нижите и вишите оксиди на некои елементи

За да се одговори на ова прашање, неопходно е да се определи рамнотежната константа на реакцијата на редукција на металниот оксид и да се анализира влијанието на различните фактори кои влијаат врз неа.

При разгледување на реакцијата (6), рамнотежната константа може да биде изразена со активностите, моларните удели или масените концентрации на компонентите во реакцијата.

$$K_a = \frac{a_{Me} a_{RO}}{a_{MeO} a_R} \quad (14)$$

$$K_N = \frac{N_{Me} N_{RO}}{N_{MeO} N_R} \quad (15)$$

$$K_C = \frac{C_{Me} C_{RO}}{C_{MeO} C_R} \quad (16)$$

Рамнотежната константа, изразена преку активноста на компонентите во реакцијата, зависи само од температурата и е

константна големина за секој реален систем. Изразената константа преку молните удели или масените концентрации, без земање предвид на коефициентот на активност, може да се користи само во многу разредени раствори и се потчинува на законите на идеалните раствори (Раултовиот).

За одговор на прашањето до кој степен може да се измести рамнотежата на реакцијата на редукција на даден елемент се користи зависноста помеѓу константата на рамнотежата и термодинамичкиот потенцијал:

$$\lg K = - \frac{\Delta G}{19.147 T} \quad (17)$$

Пресметаната вредност на K може да служи за одредување на степенот на поместување на реакцијата на редукцијата, надесно.

На пример, при редукција на манганов оксид со јагленоводород на температура од $1600\text{ }^\circ\text{C}$ по равенката:



вредноста на K се пресметува од изразот или $K = 1,92$

Добиената вредност на рамнотежната константа ($K = 1,92$) покажува дека при редукција на мангановниот оксид ($1600\text{ }^\circ\text{C}$) рамнотежата ќе биде силно изменета надесно и степенот на извлекување на манганот ќе биде задоволително висок.

Врз степенот на поместување на рамнотежата надесно и степенот на извлекување на металот што се редуцира можат да влијаат следните фактори:

1. Намалување на активноста на еден од продуктите на реакцијата. На пр., со внесување топител некој од продуктите на реакцијата на редукција може да се врзе во стабилни хемиски соединенија и на тој начин ја намалува нивната активност.

2. Отстранување на еден од продуктите од реакционата средина. За такво дејство вообичаено користена постапка е со внесување железо во реакционата зона. Железото игра улога на растворувач на редуцираните елементи (Si, Mn, Cr, Ti) и ги извлекува од зоната на реакцијата.

3. Создавање температурни услови за одвивање на реакцијата на редуција. Потребно е за секој процес поодделно да се пресмета оптимална температура на редуција. Температурата на редуција зависи од карактерот на топлотниот ефект на реакцијата, можностите на печката, и неопходноста од минимални загуби од испарување на елементот што се редуцира.

1.2.1.1 Редуција на металните оксиди со CO

Во основа оваа реакција е реверзибилна, односно оксидо редуциска:



Реакцијата 18 ќе се одвива одлево надесно кога ΔG^0 на реакцијата е негативна вредност, т.е. кога слободната енергија на системот се намалува при премин од почетна во рамнотежна состојба.

Кога Me и MeO се наоѓаат во кондензирани (тврди или течни) фази и не образуваат раствори, рамнотежната константа на реакцијата може да биде дадена во следниот вид:

$$K_P = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \quad (19)$$

Константата на рамнотежата на почетната состојба може да се изрази како:

$$K'_P = \frac{P'_{\text{CO}_2}}{P'_{\text{CO}}} \quad (20)$$

Со примена на изразот

$$\Delta G^0 = \Delta G' = \Delta G$$

се добива

$$\Delta G^0 = RT \ln K_{P'} - RT \ln K_P \quad (21)$$

$$\Delta G^0 = RT \ln \frac{P'_{CO_2}}{P'_{CO}} - RT \ln \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$$

Реакцијата ќе се одвива надесно кога $K_{P'} < K_P$, а ΔG^0 за реакцијата е негативна големина.

Топлинскиот ефект на реакцијата (18) може да се пресмета по Хесовиот закон од топлините на создавање на реактивите:

$$\Delta H_{298}^0 = (\Delta H_{CO_2}^0 - \Delta H_{CO}^0) - \Delta H_{MeO}^0 \quad (22)$$

при $T = 298 \text{ K}$

$$\Delta H_{CO_2}^0 = 394.81, \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{CO}^0 = 110.69, \text{ kJ}$$

Тогаш

$$\Delta H_{298}^0 = 284.12 - \Delta H_{MeO}^0 \quad (23)$$

Реакцијата на редукцијата на металните оксиди со јаглероден моноксид може да биде ендотермна или егзотермна, во зависност од топлината на создавање на дадениот метален оксид.

Ако $\Delta H_{298}^0 > 284,12 \text{ kJ}$, топлинскиот ефект на реакцијата е ендотермен ($+\Delta H^0$). Таков ефект се забележува при добивањето на метали кои имаат голем афинитет спрема кислородот (Si, Ti, Nb и др.).

Ако $\Delta H_{\text{MeO}}^0 < 284,12 \text{ kJ}$, топлинскиот ефект на реакцијата е егзотермен ($-\Delta H^0$).

Рамнотежниот состав на гасните реактанти на реакцијата (18) може да се пресмета ако е позната константата на рамнотежата за одредена температура.

На дијаграмот на слика 1.4 е прикажана промената на логаритмот на рамнотежната константа за реакциите на редукција на одредени метални оксиди во зависност од температурата.

Во долниот дел од дијаграмот се наоѓаат металните оксиди чиешто метали имаат слаб афинитет спрема кислородот. Тој факт овозможува да се изврши редукција со гасна смеса со незначителен вишок на CO во гасната фаза ($K_p > 1$). Во горниот дел на дијаграмот се наоѓаат оксиди на метали кои имаат голем афинитет спрема кислородот ($K_p < 1$). За редукција на тие оксиди е потребна висока концентрација на CO во гасната смеса.

Редукционите можности на јаглеродниот моноксид се ограничени. Според типот на реакцијата со гасната смеса, металите или нивните оксиди можат да бидат разделени на три групи (без некоја остра граница помеѓу нив).

Топлинскиот ефект на реакцијата (18) може да се пресмета по Хесовиот закон од топлините на создавање на реактантите:

$$\Delta H_{298}^0 = (\Delta H_{\text{CO}_2}^0 - \Delta H_{\text{CO}}^0) - \Delta H_{\text{MeO}}^0 \quad (22)$$

при $T = 298 \text{ K}$

$$\Delta H_{\text{CO}_2}^0 = 394.81, \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{\text{CO}}^0 = 110.69, \text{ kJ}$$

тогаш

$$\Delta H_{298}^0 = 284.12 - \Delta H_{\text{MeO}}^0 \quad (23)$$

Реакцијата на редукцијата на металните оксиди со јаглероден моноксид може да биде ендотермна или егзотермна, во зависност од топлината на создавање на дадениот метален оксид.

Ако $\Delta H^{\circ}_{298} > 284,12 \text{ kJ}$, топлинскиот ефект на реакцијата е ендотермен ($+\Delta H^{\circ}$). Таков ефект се забележува при добивањето на метали кои имаат голем афинитет спрема кислородот (Si, Ti, Nb и др.).

Ако $\Delta H^{\circ}_{\text{MeO}} < 284,12 \text{ kJ}$, топлинскиот ефект на реакцијата е егзотермен ($-\Delta H^{\circ}$).

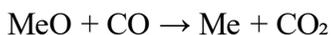
Рамнотежниот состав на гасните реактанти на реакцијата (18) може да се пресмета ако е позната константата на рамнотежата за одредена температура.

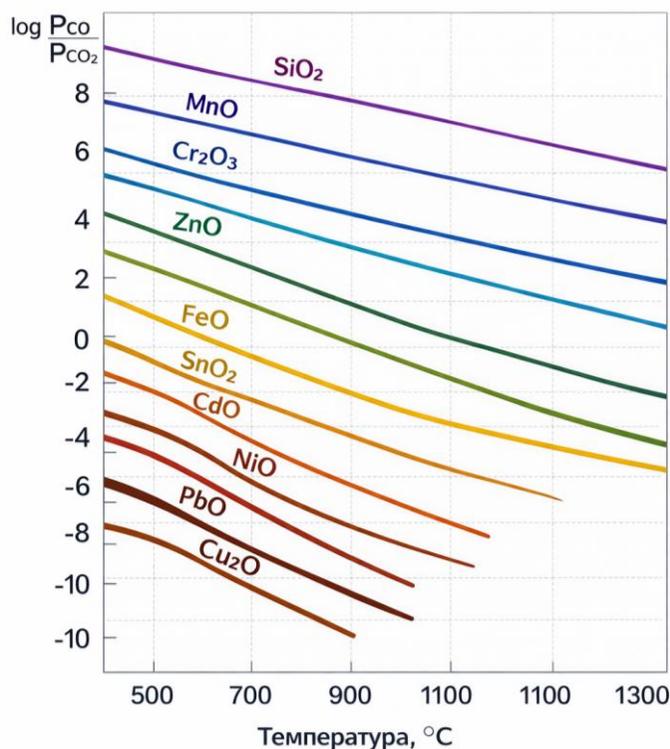
На дијаграмот на слика 1.4 е прикажана промената на логаритмот на рамнотежната константа за реакциите на редукција на одредени метални оксиди во зависност од температурата.

Во долниот дел од дијаграмот се наоѓаат металните оксиди чиито метали имаат слаб афинитет спрема кислородот. Тој факт овозможува да се изврши редукција со гасна смеса со незначителен вишок на CO во гасната фаза ($K_p > 1$). Во горниот дел на дијаграмот се наоѓаат оксиди на метали кои имаат голем афинитет према кислородот ($K_p < 1$). За редукција на тие оксиди е потребна висока концентрација на CO во гасната смеса.

Редукционите можности на јаглеродниот моноксид се ограничени. Според типот на реакцијата со гасната смеса, металите или нивните оксиди можат да бидат разделени на три групи (без некоја остра граница помеѓу нив)

Редукцијата на првата група на метали се одвива според реакцијата:





Слика 1.4. Зависност помеѓу логаритмот на рамнотежната константа за реакциите на редукција на некои метални оксиди со јаглероден оксид и температурата.

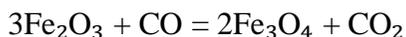
(Редослед на стабилност на оксидите - Колку линијата е погоре на дијаграмот, толку е потребен поголем pO_2 за стабилност, односно оксидот е помалку стабилен.

Колку линијата е пониско, толку оксидот е постабилен (се формира и при многу ниски pO_2).

Приближен редослед на стабилност:

1. Најстабилни (тешко се редуцираат): MnO, Cr₂O₃, SiO₂; 2. Средна стабилност: ZnO, FeO, SnO₂; 3. Помалку стабилни (лесно се редуцираат): NiO, PbO, Cu₂O. Затоа: Cu₂O најлесно се редуцира, а MnO и SiO₂ најтешко се редуцираат.)

Претставник на тој тип е Cu₂O. Слично се однесуваат и повеќе виши оксиди, на пр.:



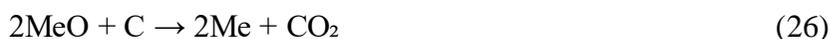
Втората група на оксиди се тие кои кога ќе стапат во реакција со CO можат да се одвиваат и надесно и налево. Во таа група на метални оксиди спаѓаат: FeO, WO₂, MoO₂ и др.

Оксиди од третата група се: MnO, SiO₂ и др., за кои може да се каже дека воопшто не можат да се редуцираат со CO. Во одреден температурен интервал е можно да се одвива реакцијата на оксидацијата на металот во атмосфера на CO:



1.2.1.2. Редуција на металните оксиди со јаглерод

Во присуство на цврст јаглерод во реакционата смеса е можно да се одвиваат следните реакции:



Во најопшт случај редуцијата се одвива со ослободување на можните два продукта CO и CO₂. Но, при високи температури застапеноста на реакцијата (26) е многу мала, така што не се добива како продукт CO₂. Главно C стапува во реакција по изразот (25).

Приближна претстава за редуционата способност на C може да се добие ако на дијаграмот, на слика 1.2, се нанесе линијата на промената на термодинамичкиот потенцијал на реакцијата:



Од ова ќе се заклучи дека C е универзален редуценс, бидејќи промената на ΔG° за оваа реакција со зголемувањето на температурата оди надолу, односно кон понегативни вредности, за разлика од вредностите на промените на ΔG на создавање на металните оксиди.

Од горенаведеното произлегува дека фактички нема метален оксид кој не може да се редуцира со „C“. За ова да стане правило, во

поединечни случаи е потребно да се постигнат доволно високи температури.

За реакцијата (25) ΔG° се изразува на следниов начин:

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ \text{CO} - \Delta G^\circ \text{MeO}$$

Ако афинитетот на С спрема O_2 е поголем од оној на металот, реакцијата ќе оди надесно и до крај (на чисти кондензирани фази на MeO и Me). Ако афинитетот спрема кислородот на металот е поголем од тој на јаглеродот, реакцијата ќе протече во спротивна насока, при што продукт ќе биде $\text{MeO} + \text{C}$.

Температурата на која протекува реакцијата на редукција на MeO со јаглеродот се определува од пресекот на кривите $\Delta G^\circ \text{MeO}$ и $\Delta G^\circ \text{CO}$ (сл. 1.2), нанесени за стандардни услови, т.е. при почетни притисоци на CO од $1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ и чисти кондензирани фази на MeO и Me .

Ако Me и MeO се во гасна состојба, тогаш почетните услови се следни:

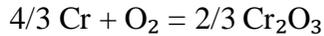
$$p_{\text{MeO}} = p_{\text{Me}} = p_{\text{CO}} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Аналитичка проценка на температурата може да се изврши ако е позната зависноста $\Delta G^\circ = f(t)$. Температурата на почетокот на редукцијата на даден метален оксид со С може да се пресмета како рамнотежна температура на реакцијата (25), т.е. температурата на која се постигнува рамнотежа на парцијалните притисоци на кислородот во системот Me-O-C :



$$\Delta G^\circ \text{MeO} = \Delta G^\circ \text{CO}.$$

Горенаведеното објаснување е илустрирано на примерот на редукцијата на хромниот оксид:



$$\Delta G^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = -178\,500 + 41,40T$$

$$\Delta G^\circ_{\text{CO}} = 53\,400 - 41,90T \quad (30)$$

Условите за рамнотежа се изразени преку исказот:

$$\Delta G^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = \Delta G^\circ_{\text{CO}}$$

Од погоре кажаното следува $p_{\text{CO}} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, при што почетната температура за одвивање на редукцијата е:

$$T_{\text{Red}} = \frac{178\,500 - 53\,400}{41,40 + 41,90} = 1502 \text{ K.}$$

Разгледаните методи за определување на температурата на почетокот на редукцијата на металните оксиди може да се користи само над $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, над таа температура рамномерниот состав на гасната фаза на редукцијата (29) практично е составен од CO (при почетни парцијални притисоци на CO и CO₂ од околу $1 \times 10^5 \text{ Pa}$) и редукцијата се одвива само со добивање на реактантот CO. При температура пониски од $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ се добива мешавина од CO и CO₂ со различен состав во зависност од температурата и брзината на реакцијата.

1.2.1.3. Редукциони процеси на сложени системи

Сите досега разгледани карботермски редукциони процеси се однесуваат на чисти хемиски супстанции (влезни оксиди и редуциран метал). Во реални услови на индустриско производство скоро никогаш не се користат чисти компоненти, па од тие причини истите различно влијаат на самата редукција.

Во поединечни случаи тие ги врзуваат влезните оксиди, во други даваат меѓуфазни соединенија, а, пак, во трети реагираат со продуктите на редукција.

Познавајќи ги однапред таквите појави може да се констатира дека некогаш ја забрзуваат или ја забавуваат реакцијата на редукција. Секако, најмногу во процесот на редукцијата игра улога троската.

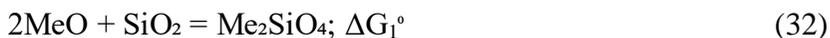
Према промената на составот на троската може да се зборува за можноста во неа да се раствораат непожелните оксиди и со тоа да се овозможи редукцијата на основниот оксид да се одвива полесно.

Поради недостаток на податоци за термодинамичките големини на растопи, легури и метали на повисоки температури во сложени системи, анализата од физичко-хемиски аспект е приближна.

а. Редукција на оксиди поврзани во сложени соединенија

Поврзувањето на металните оксиди во сложени хемиски соединенија (силикат на двовалентниот метал – Me_2SiO_4) ги менува физичко-хемиските особини на оксидот под влијание на дополнителни процеси на добивањето за постабилна форма на металниот оксид во соединението и создава нови услови за негово редуцирање.

Стабилноста на металниот оксид се оценува од вредноста на создавањето ΔG_{MeO} за реакцијата (29). При создавањето на силикатот:



термодинамичкиот потенцијал дополнително се намалува за вредноста ΔG_0 , со што се отежнува можноста за редукцијата на металниот оксид.

За MeO , овие вредности се пресметуваат од негативната големина на реакцијата (32), ΔG_1° .

Поединечни додатоци позитивно влијаат на редукцијата, а тие во секој случај треба да се карактеризираат со зголемување на

вредноста на промената на ΔG . Така, на пр., со додавањето на CaO се добива стабилно соединение:

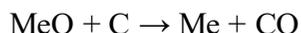
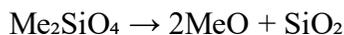


Реакцијата (33), за разлика од (32), се одвива во спротивна насока, односно треба да се отчита спротивен знак или збирно:

$$\Delta G^0 = \Delta G^0\text{MeO} + \Delta G_1^0 - \Delta G_2^0.$$

Редукцијата на оксидите од нивните хемиски соединенија треба да се разгледува низ две етапи:

1. претходно разградување на соединението и
2. редукција на оксидот.



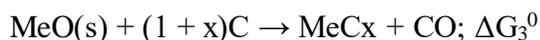
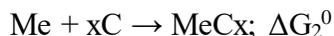
Експерименталните истражувања на А.С. Тумарев покажуваат дека раздвојувањето на сложените процеси во етапи (на принцип на стехиометрискиот сооднос на молекулите во соединенијата) може да ја прикрие фактичката шема на процесот.

Образувањето на хемиски соединенија е проследено со промена на енергетскиот сооднос не на молекулите на оксидите, туку на атомите. На тој начин се појавуваат нови структури кои го менуваат карактерот на одделните степени на процесот. Во реакциониот систем се јавуваат нови рамнотежни состојби.

- б. Процес на редукција во кој крајните продукти се добиваат во облик на соединенија или раствори

Честопати редукцијата на металните оксиди се одвива во такви услови во кои металниот продукт не се добива во чиста состојба, туку во облик на соединение или раствор на други метали.

При редукцијата на металните оксиди со јаглерод во сумарната реакција се одвива и процесот на создавање карбиди, кои ја намалуваат вредноста на термодинамичкиот потенцијал на системот ΔG° . Со намалување на оваа вредност значително се олеснува редукцијата:



Термодинамичкиот потенцијал на сумарната реакција ќе биде:

$$\Delta G_3^0 = \Delta G_1^0 + (-\Delta G_2^0)$$

од каде што следува дека при добивање карбиди термодинамичките услови за одвивање на процесот на редукција се поповолни, бидејќи

$$|\Delta G_3^0| > |\Delta G_1^0|$$

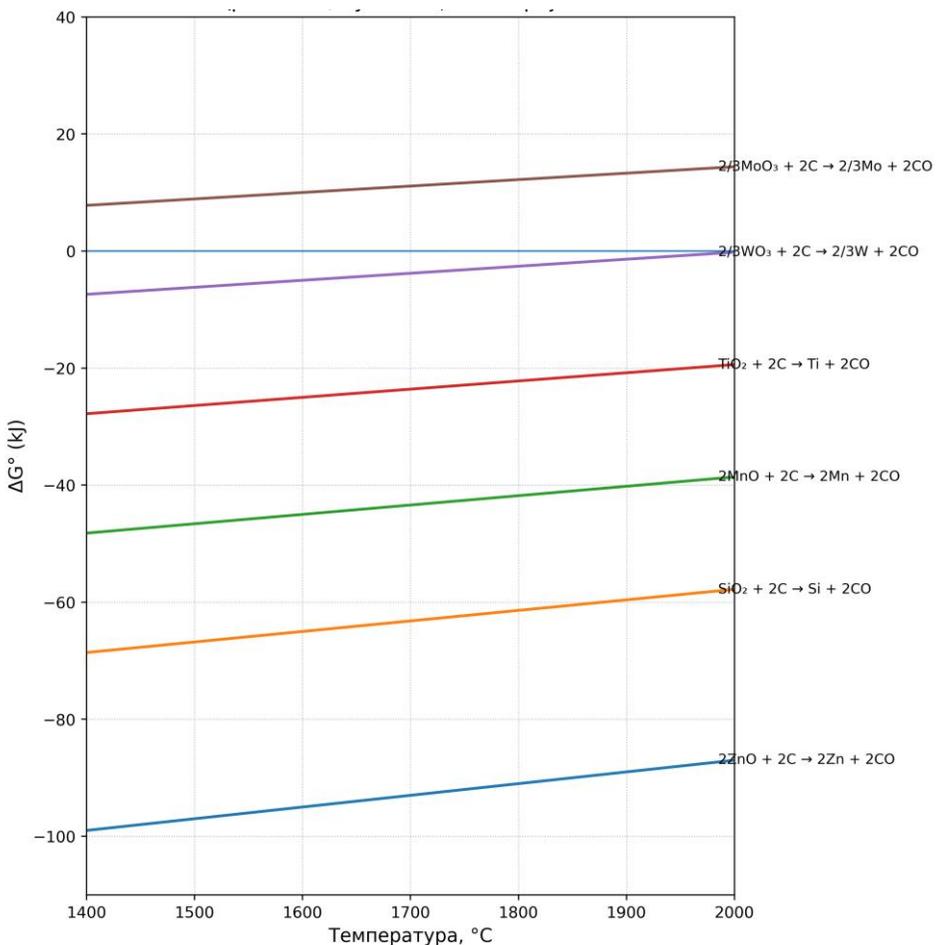
Во случај на карботермиско производство на феролегури, создавањето карбиди е неизбежно при редукција на металните оксиди со јаглерод. На слика 1.5 е претставен дијаграм кој ја покажува општата зависност на промената на ΔG° на реакциите на редукција на различни метални оксиди со јаглерод од температурата.

Се забележува дека процесите кај кои се создаваат карбиди се спроведуваат со поголемо намалување на ΔG° во споредба со процесите кај кои се добива чист метал.

Обично, колку е поголема разликата помеѓу ΔG° за реакциите на редукција до метал и до карбид, толку потешко може да се добие легура со намалена содржина на јаглерод.

При производство на феролегури најнапред се редуцираат оксидите на железото, а потоа другите постабилни оксиди (MnO, SiO₂ и др.). Поради тоа редуцијата на оксидите на елементите Mn, Si, V, Cr обично се врши во присуство на метално железо.

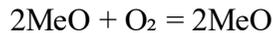
Ако контактот помеѓу фазите е многу мал, продукт на реакцијата е раствор на дадениот метал во железото. Ова ги менува и термодинамичките услови на редуцијата. Исто така, и преминот на оксидите во раствор влијае на термодинамичките услови.



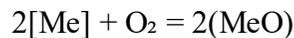
Слика 1.5. Општ дијаграм за промена на слободната енергија при редуција на металните оксиди со јаглерод

Принципиелните основи на разгледаните влијанија се објаснуваат со споредување на вредностите на ΔG° за реакции со учество на раствори и реакциите помеѓу чисти супстанции.

Нека реакцијата помеѓу чисти супстанции:



се карактеризира со промена на ΔG_1° . При поминување на металот и оксидот во раствор дополнително се посматра промената на термодинамичкиот потенцијал и како резултат на тоа за реакцијата:



добиваме:

$$\Delta G^\circ = \Delta G_{10} + 19,147T \cdot \lg a_{\text{MeO}} - 19,147T \cdot \lg a_{\text{Me}}$$

каде a_{MeO} и a_{Me} се активности на оксидот и металот во соодветните раствори.

За идеални раствори $a_{\text{MeO}} = N_{\text{MeO}}$ и $a_{\text{Me}} = N_{\text{Me}}$, т.е. активностите се еднакви на масените удели, и како резултат на тоа се добива:

$$\Delta G^\circ = \Delta G_1^0 + 19,147T \cdot \lg N_{\text{MeO}} - 19,147T \cdot \lg N_{\text{Me}}.$$

Како што се гледа од равенките, со намалување на концентрацијата на оксидот во растворот ΔG° станува малку понегативна ($N_{\text{MeO}} < 1$). Соодветно, колку е помал N_{MeO} , толку поотежнато ќе биде одвивањето на наведената реакција.

Намалувањето на концентрацијата на металот дејствува во спротивна насока: колку е помал N_{Me} , толку понегативна ќе биде вредноста ΔG^0 , толку полесно ќе се редуцира металниот оксид, кога редуцираниот метал преминува во растопот.

Направената кратка анализа покажува дека редукционите реакции во сложени системи можат да бидат под влијание на различни фактори. Во реални услови на индустриски процеси овие влијанија во поедини случаи се суперпонираат, во други се анулираат, а во трети значително ја забавуваат реакцијата на редукција.

Егзактните теоретски анализи на такви процеси се отежнати, како резултат на тоа се усвојуваат одредени емпириски сознанија. Затоа и приближните теоретски пресметувања можат да дадат одредена помош за правилно објаснување на експерименталните факти во избор на најрационален пат на водењето на процесот.

1.2.2. Механизам на карботермиска редукција

Во последните дваесетина години се извршени доста експерименти кои овозможуваат да се установат доволно кинетички закономерности на процесите на редукција, а преку нив да се приближиме и до правилното разбирање на овие сложени механизми.

Докажано е дека процесите на редукција се одвиваат во повеќе етапи. Степенастото одвивање на реакцијата се објаснува со тоа што повисокиот метален оксид во контакт со редуценсот поминува во пониска оксидна состојба (или метал) со која тој може да се наоѓа во соодветна рамнотежа, во согласност со дијаграмот Me–O.

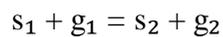
Имено, во принцип оваа претпоставка е формулирана од А. Бајков, и гласи:

„Хемиските претворби се вршат постепено, во стадиуми минувајќи низ хемиски соединенија кои можат да постојат во дадениот систем“.

Неопходно е да се нагласи дека овој принцип се реализира само во случај на бавни претворби, при кои се формираат меѓуфази, различни по состав и структура.

Кога реакцијата протекува во зони, секоја од можните фази образува лушпа која ги обвива оксидните зрна. Во центарот на зрното се наоѓа највисокиот оксид, а по периферијата пониските оксиди или металот. Со текот на времето волуменот на постоење на највисоките оксиди се намалува, а волуменот на пониските оксиди и на металот се зголемува.

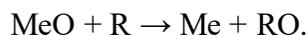
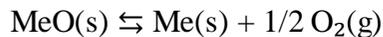
Редукцијата на металните оксиди со гасен редуценс е од типот:



За разгледување на гасната редукција постојат два механизми:

1. **Прв механизам** – редукцијата на металните оксиди се сведува на два сукцесивни процеси:

- а) дисоцијација на металниот оксид, при што се ослободува кислород,
- б) реакција на редукција на гасниот кислород со гасниот редуценс.



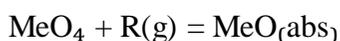
Улогата на редуценсот во овој случај се сведува на отстранување на O_2 од гасната фаза и одржување на неговиот притисок на ниво кое ќе овозможи понатамошна дисоцијација на оксидот.

Анализата открива дека овој механизам не е универзален. За оксиди на металите Cu, Ag, Mn, Co, Fe и др. е утврдено дека редукцијата на нивните оксиди не е можно да се одвива преку дисоцијација. Брзините на одземање на O_2 по единица површина на металниот оксид при дисоцијација и при редукција се многу различни.

Редукцијата се одвива со значително поголема брзина, на температура на која не е можна дисоцијација на металниот оксид, т.е. не постои директна зависност меѓу рамнотежниот притисок на O_2 кај дисоцијацијата и брзината на редукцијата.

2. **Втор механизам** – базиран е на таканаречената „автокаталитичка хипотеза“ на рускиот научник Г. Чуфарев. (следуваат трите фази: апсорпција, површинска реакција, десорпција → со сумарната реакција)

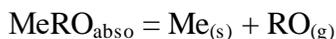
- Апсорпција на гасниот редуценс од страна на металниот оксид



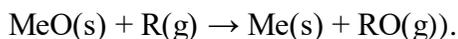
- Површинска реакција помеѓу апсорбируваниот редуценс и O_2 од кристалната решетка



- Десорпција на гасовитиот продукт од реакцијата



Сумарна реакција



Оваа хипотеза не ја опфаќа дифузијата на молекулата на редуценсот до местото на редукцијата и дифузијата на гасниот продукт надвор од зрното на металниот оксид, иако токму тие појави имаат големо влијание врз кинетиката.

Автокаталитичкиот тек на гасната редукција за голем број оксиди е потврден експериментално.

Оваа хипотеза не ја опфаќа дифузијата на молекулата на редуценсот до местото на редукцијата и дифузијата на гасниот

продукт надвор од зрното на металниот оксид, бидејќи токму тие појави имаат големо влијание на кинетиката на редукцијата.

Според автокаталитичката хипотеза, во услови на „чист“ кинетички режим, во почетниот период на редукцијата на посебни активни места на површината на оксидот започнува оформување центри на новата фаза. За време на таканаречениот „индукционен период“ брзината на реакцијата на редукција е бавна и таа зависи од природата на металниот оксид, од деформацијата на површината на металниот оксид и од особеностите на редуценсот.

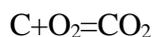
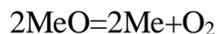
Во вториот период, околу оформените центри, реакцијата непрекинато се развива и се шири реакционата зона со кристало-хемиските претворби. Зголемувањето на разделната површина меѓу цврстите фази (старата и новата) е причина за наглото зголемување на брзината на меѓусебното дејство. Максимална брзина се постигнува во моментот кога оваа разделна површина е најголема. Во последниот период, кога разделната површина меѓу новата и старата фаза се намалува, се намалува и брзината на реакцијата.

Автокаталитичкото одвивање на гасната редукција за голем број оксиди е потврдено експериментално и е во согласност со теоријата на термо-хемиските процеси, на кои им припаѓа и гасната редукција.

Тоа се однесува на заемното дејство на металните оксиди и цврстите редуенси, како, на пример, со С. Сè уште не постои определено сознание за механизмот и кинетиката на овие процеси. При оваа, таканаречена „непосредна“ редукција, реакциите се одвиваат во повеќе стадиуми: дисоцијација на металните оксиди, гасификација на јаглородот, дисоцијација, кристалографски промени и други.

Постојат повеќе мислења и хипотези кои не можат да го опфатат целиот тек на овие процеси, но претставуваат појдовна основа за проучување на механизмот и кинетиката на редукцијата на посебни или група на метални оксиди.

При опишувањето на механизмот на директна редукција, Г. Таман дошол до сознание дека процесот е составен од две етапи: дисоцијација на металниот оксид и оксидација на С со ослободениот кислород:



Процесот може да се одвива успешно само на температури кои обезбедуваат доволно високи парцијални притисоци на дисоцијација на оксидите. Ако оксидите имаат соодветни различни вредности на $\text{PO}_2(\text{MeO})\text{PO}_2$, оваа разлика ќе го одложи и времето на отпочнување на редукцијата на различни оксиди.

Ако се земе предвид практичното неодвивање на првата реакција на дисоцијацијата во услови на интензивна редукција, според предложената шема, збирата (сумарната) брзина на редукција ќе биде помала од реално посматраната. Од тука станува јасно дека хипотезата на Таман за повеќе метални оксиди е погрешна. Таквиот тек на редукцијата евозможен само во случај на одделни метални оксиди и температури.

В. Баукло и Р. Дурер го делат механизмот на редукција со цврст С во следниве стадиуми:

а) Дифузија на јаглеродот во продуктот на реакцијата

б) Реакција на редукција

Оваа хипотеза е градена врз претпоставка дека редукцијата се одвива преку непосреден контакт со С. Во почетокот, меѓусебниот контакт е непосреден, а по издвојувањето на продуктите, понатамошната редукција се одвива со дифузија на редуценсот или на О.

Реализирањето на првиот стадиум на процесот на редукција според авторите се одвива на следниов начин: со зголемување на

температурата на системот се зголемува амплитудата на осцилирање на елементите (атоми, молекули, јони или комплекси) во кристалната решетка и на одредена температура поседува доволно енергија за да се отцепи од решетката и да дифундира во решетката на другата супстанција.

Во објаснувањето на Баукло и Дурер се појавуваат повеќе нејаснотии, на пример, кога продуктот на редукцијата не раствора „C“ ($D_C=O$), како што се металите Ag, Cu, Pb, и пониските оксиди на железо и манган, а директната редукција се одвива со голема брзина. Исто така, се случува и при објаснување на масената дифузија на металниот оксид и редуценсот.

Според најновите податоци, вредностите на поместувањето на соодветните составни елементи на решетката се од редот на 10^{-8} cm, т.е. се од 10^5 до 10^7 пати помали од средното растојание на површините на соседните зрна на реактантите (од 10^{-3} до 10^{-1} cm). Очигледно е дека растојанието е многу големо за да се оствари дифундирање на елементите од една во друга кристална решетка на цврстите реактанти.

Единствена можност за масовен премин или размена на реактантите претставува непосредниот контакт на цврстите фази. На пример, при големина на зрната од $1 \cdot 10^{-3}$ cm, контактната површина меѓу нив е од редот на $10^{-4} + 10^{-6}$ cm²/cm³, т.е. реалната површина на контактот (S_k) претставува милионити дел од нивната целосна површина.

Посматрајќи ги наведените податоци за вредноста на S_k , средното растојание меѓу површините на зрната и коефициентот на дифузија на C во цврстата фаза, станува јасна несоодветноста помеѓу можностите за премин на масата по шемата на Баукло и Дурер и посматраните високи реални брзини на директната редукција.

При разгледувањето на редукцијата во цврста фаза, неопходно е да се нагласи дека при одредени услови процесите на дифузија со учество на C се можни. Таква дифузија се среќава при

редукција на оксиди, при што се создаваат карбидни фази. А кај процеси на создавање течни фази, кои раствораат С, дифузијата може да има одлучувачка улога.

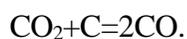
Кога, пак, не е погодна течната фаза, процесот на редукција со цврст С се врши со активно учество на гасната фаза. Во присуство на гасни и течни реактанти се остваруваат погодни кинетички услови за постигнување на таквата кинетика на одвивање на реакцијата на редукција, што не може да се постигне со „чист“ контакт на тврди фази. При тоа, улогата на фазата-пренесувач на реактантите може да биде различна. Во еден случај, истата може да го олеснува транспортот на редуценсот кон оксидот, а во друг да го олеснува транспортот на оксидите кон редуценсот.

Соодветно на ова, процесот се третира како двостепен и може да се претстави како:



Во секој од овие два степена учествува гасната фаза, која создава поповолни кинетички услови за редукцијата. Редукцијата е „директна“ само во однос на нејзиниот материјален и енергетски биланс.

Утврдено е дека привидната енергија на активација на редукција на некои метални оксиди во вакуум е приближна со онаа на реакцијата на гасификација на С (160 – 200 kJ/mol). Овој факт дава основа да се прифати дека брзината на редукцијата зависи од еден ист степен од реакцијата:



Иако основниот аргумент ја потврдува шемата на директната редукција (двостепена) и решавачката улога на гасната фаза, претпоставката на А. Баиков не е потполна и совршена, бидејќи контактната површина на реактантите нема соодветно влијание на брзината на реакцијата.

Улогата на гасната фаза се потврдува и со влијанието на притисокот на гасната фаза. Експериментално е потврдено дека степенот на редукцијата на многу метални оксиди се зголемува со зголемувањето на притисокот, од вакуум па кон поголеми притисоци. Очигледно е дека притисокот создава поповолни услови за зголемување на меѓусебното дејство помеѓу гасниот и цврстиот реактант, предизвикувајќи поголем број судири помеѓу молекулите на гасот-реактант и површините на цврстите реактанти – металниот оксид и јаглеродот.

Докажаното влијание на температурата врз улогата на контактите на реактантите и на притисокот на гасот врз кинетиката на директната редукција за голем број метални оксиди се сигурни докази за механизмот на двостепената редукција со цврстиот С.

Постојат и низа детали од овие процеси, како и експериментални резултати, кои тешко би можеле да се објаснат од аспект на оваа хипотеза. На пример, во нискотемпературната област (под 1073 °C), брзината на директната редукција е поголема од брзината на изолираната (при исти услови) реакција на гасификација на С со CO₂. Покрај тоа, докажано е автокаталитичкото одвивање на директната редукција на оксидите на Мо, V, Nb, Zn и други.

Прифаќајќи (од аспект на двостепена хипотеза) дека одлучувачка улога во процесот на редукцијата има реакцијата на гасификација на С, следува дека и неговите сумарни карактеристики можат да се определат токму од таа реакција. Но, автокаталитичкиот развој на еден процес е својствен на термо-хемиски реакции, при што се добива цврст продукт кој се наоѓа во просторен, структурен и енергетски контакт со појдовната цврста фаза.

Автокаталитичките појави не се карактеристични за реакции при кои се добива гасен продукт, т.е. реакцијата $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ не може да се одвива автокаталитички. Автокаталитички тек на директна редукција (при ниски температури) не е можен, или гасификацијата не е одлучувачки фактор за брзината на одвивањето на редукцијата.

И покрај тоа, за низа оксиди автокаталитичкиот карактер на редукциите е докажан со експерименти.

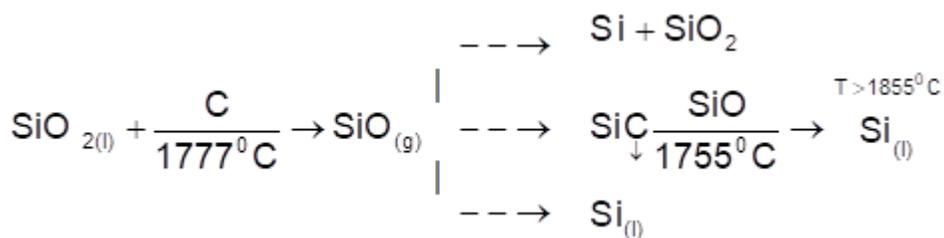
Како потврда за тоа е фактот дека наведената реакција не ја определува брзината на директната редукција, т.е. дека не само таа е одлучувачка алка во процесот, туку голема улога има привидната активациона енергија, потврдена кај редукцијата на SiO_2 , Cr_2O_3 и на некои пониски метални оксиди SiO_2 ; $E_{\text{окт}} = 544,7 \div 765,2 \text{ kJ/mol}$, за Cr_2O_3 ; $E_{\text{окт}} = 419 \text{ kJ/mol}$.

Очигледно е дека прикажаната шема за директната редукција на металните оксиди е можна само при остварување на двата услови:

- а) можност за индиректна редукција на металните оксиди
- б) можност за одвивање на реакцијата $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ во правец на гасификацијата на C со CO_2 .

Во досегашните опишувања на разбирањата за механизмот на одвивање на редукцијата со цврст C беше потенцирана одлучувачката улога на гасната фаза, која се изразува со доведување гасен редуценс до цврстиот метален оксид. Можен е и друг развој на овој механизам, преку активно учество на гасната фаза, со доведување гасен оксид до цврстиот реагенс. Како карактеристичен пример може да се земе улогата на гасниот SiO при редукцијата на SiO_2 .

На овој случај работеа повеќе автори: Русаков, Пултц, Хртл и други, а Једровицки ја опишува во идеализиран облик редукцијата на SiO_2 преку следната шема:



Се гледа дека почетната состојба во механизмот на редукацијата на SiO_2 е добивањето на SiO , што ја определува и кинетиката на овој процес. Соодветната брзина на збирната редукација:

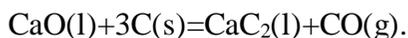


според апсорпционата теорија за гасна редукација на Г. Чуварев, се определува од големината на контакната површина помеѓу цврстата и гасната фаза, од апсорпционата способност на цврстите реагенси (во овој случај редуценсот), од брзината на одведување на продуктите на реакцијата и од брзината на дифузијата.

Овој начин на редукација на SiO_2 во форма на гасна фаза со цврст реагенс може да се потврди и теоретски и практично.

Поволната улога на реагенсите, што ја олеснува размената на маса при редукацијата на металните оксиди со цврст C, се јавува и при активно учество на течната фаза во овој процес.

При редукација на калциум оксид до CaC_2 , реагенсот што го пренесува оксидот до површината на редуценсот е течната фаза:

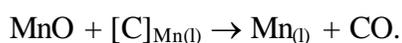
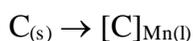


А при редукацијата на течниот MnO – течниот Mn го транспортира редуценсот до површината на оксидот.

Ако се анализираат подетално термодинамичките и кинетичките можности за редукација на MnO со цврст C, се заклучува

дека одвивањето на реакцијата по можниот механизам со учество на редуценс во гасна фаза е малку веројатно и можно. Можноста за спротивна дифузија на елементите на цврстите реагенси тешко се реализира. Интензивна размена на маса помеѓу цврстите зрнести реагенси може да се оствари при друг ред на вредностите на коефициентите на дифузија и значително поголеми контактни површини, т.е. во случај кога процесот ќе излезе надвор од сферта на ограничено дејство на врските помеѓу елементите на кристалните решетки. Овие услови се создаваат при појава на течни фази во реакциониот систем.

Според испитувањата на С. Ростовцев и други автори, таква фаза е добиениот течен Mn како продукт на реакцијата. Добивањето на течната метална фаза, како резултат на директно меѓусебно дејство помеѓу цврстите реагенси, е во директен контакт со редуценсот и оксидните зрна. Контактот цврст редуценс – Mn(l) овозможува брзо најагленисување, кое од своја страна дава можност на редукционата реакција да црпи редуценс на границата на контактот:



При одредени услови, опишаното меѓусебно дејство се прифаќа како основен механизам за редукцијата на MnO со цврст C и ги определува нејзините кинетички карактеристики.

Како заклучок на направениот краток преглед на претпоставените хипотези за директна редукција на метални оксиди, може да се земе следново:

Секоја од предложените шеми за механизмот на редукцијата (на Таман, Баукло, Баиков) има точки кои ја потврдуваат. Истовремено, постои голем број експериментални факти кои не можат да дадат универзален одговор на сите прашања.

Се добива впечаток дека секој од овие аспекти е само индивидуално прифатен случај при интерпретирањето на редукцијата на металните оксиди и тоа при строго одредени кинетички услови. Според тоа, немаме право да прифатиме која било од овие хипотези како најсоодветна.

Поради овој факт, објаснувањето на механизмот на директната редукција со универзална шема или хипотеза е невозможно. Редукцијата на металните оксиди со цврст јаглерод е сложен процес и зависи од стабилноста на металните оксиди и температурните услови. Механизмот на овие процеси може да биде различен, т.е. може да се развојот на механизмот на редукција да се остварува на различни начини: со учество на гасна фаза, со учество на течна фаза, преку дисоцијација или контакт на цврста фаза.

Еден од овие механизми е основен и тој ја определува сумарната кинетика на процесот. Во овој контекст е направена поделба на редукционите процеси со учество на цврст S во три основни групи:

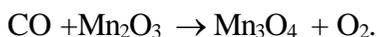
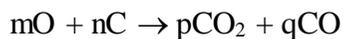
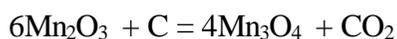
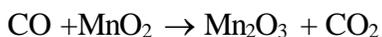
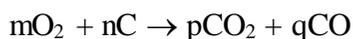
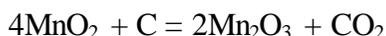
А. Нискотемпературна редукција – се однесува на оксидите со големи вредности на $P_{O_2(MeO)}$, како, на пример, MnO_2 , Cu_2O . Механизмите и кинетиката на редукцијата се определуваат, пред сè, од процесот на дисоцијација.

Б. Редукција на оксиди од типот Fe_2O_3 , FeO , ZnO – кај кои основен е двостепениот механизам (индиректна редукција и регенерација на CO).

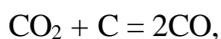
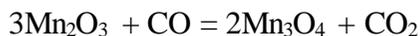
В. Високотемпературна редукција – кога е можна појава на гасна, течна, оксидна или метална фаза како продукт или полупродукт на реакцијата. Ваквата фаза може да има улога на пренесувач на оксидот кон редуценсот или да биде посредник во доставувањето на редуценсот до зрната на оксидот.

Како илустрација на направената поделба на можните механизми на директната редукција врз база на индивидуалните

својства на оксидите, можат да послужат шемите за редукција на Mn-оксиди со цврст C (од Ашин и Ростовцев):

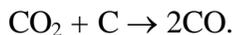
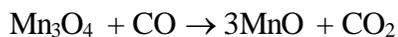
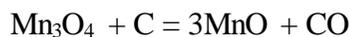


Кинетичките карактеристики на редукцијата на MnO_2 и Mn_2O_3 се определуваат од процесите поврзани со дисоцијација на двата оксида. При редукција на Mn_2O_3 е можен и делумен развој на механизмот по шемата:

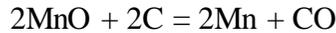


благодарейќи на појавата на енергетски возбудената молекула на CO_2 .

Брзината на процесот на редукција на Mn_3O_4 се определува од можностите на реакцијата на гасификација на S:



Кинетиката на редукцијата на MnO се определува од појавата на течната метална фаза и дифузијата на C преку неа до површината на оксидот:



Шематското претставување на механизмот на редукцијата на Mn-оксидите со цврст C покажува дека, во зависност од индивидуалните термодинамички карактеристики на MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄ и MnO, механизмот на нивните редукции е различен, т.е. тој се реализира на различни начини – со активно учество на процесите на дисоцијација, на гасната и на течната фаза во реакциониот систем.

Искуството и познавањето на механизмот на процесот на редукција не би требало да се гледа како посебен проблем на теоријата на металуршките процеси. Неговото познавање е претпоставка за совладување и управување со кинетиката, а од тука и со технолошкиот процес, т.е. механизмот на редукција треба да се разгледува како технолошки фактор. Ако се потпира на знаењето за најверојатниот и соодветниот механизам на процесот, металургот-технолог треба да се труди да создаде соодветни услови за оптимален тек на процесот.

Шемите на меѓусебното дејство на металните оксиди со C при производство на некои феролегури (по А. Макулински) прикажуваат систематизација на факторите кои го определуваат влијанието на процесот на редукција во практични услови. Така, на пример, брзината на процесот се зголемува со намалувањето на големината на честичките и со подобрување на контактот помеѓу нив, т.е. ако влезните компоненти се брикети.

На брзината на процесот влијае и (позитивно или негативно) присуството на примеси, а не влијае на промена на брзината на протокот. Позитивно дејство имаат факторите кои го олеснуваат создавањето на течна фаза. На кинетиката на процесите позитивно влијание има зголемувањето на брзината на гасниот проток,

притисокот на пареите на оксидите. Ако процесот се одвива со ослободување на метални или оксидни пари без нивна кондензација, се регистрира голема загуба на компонентите од шаржата со излезните гасови.

Разгледувајќи го механизмот на реакциите на редукција како технолошки фактор, потребно е да се смета на следните експериментални заклучоци:

1. Одреден процес може да се реализира по неколку можни механизми. Во зависност од условите при кои се одвива процесот во агрегатот, механизмот може значително да се измени. Може да се покаже, на пример, дека еден доминантен механизам при едни услови е второстепен при други услови.
2. При одвивањето на процесите во индустриски печки, во зависност од механизмот на процесот, можат да настапат промени во специфичната потрошувачка на електрична енергија и други материјали. Задачата на металургот-технолог е да го објасни постоењето или отстапувањето на неопходните технолошки услови, кои поволно влијаат на примарните, а неповолно на секундарните реакции. Има и случаи кога за дадена реакција постои само еден механизам и тука нема потреба од барање услови за негова промена.
3. Изборот на методот за претходна подготовка на шаржата треба да се определи и од аспект на усвоениот механизам за редукција на оксидите на главниот елемент во печката.
4. Ако промената на енергетскиот режим на шаржирање од процесот не доведува до промена на механизмот на основната реакција, тогаш ова не може да се посматра како технолошки фактор.

1.3. Прашања и одговори за проверка на знаењето

A. Теоретски прашања

1. Што се феролегури и која е нивната основна намена во металургијата?

Одговор: Феролегурите се легури на железо со еден или повеќе легирачки елементи (Si, Mn, Cr, Ni, Mo итн.). Тие се користат за дезоксидација на стопен метал и за легирање при производство на челик и специјални челични легури.

2. Зошто легирачките елементи најчесто се внесуваат во челикот во форма на феролегури, а не како чисти метали?

Одговор: Поради технолошка невозможност или економска нерентабилност за добивање чисти метали, како и поради полесно и порамномерно внесување на елементите во стопениот челик.

3. Кој е основниот термодинамички услов за спонтано одвивање на хемиска реакција?

Одговор: Реакцијата се одвива спонтано ако промената на слободната енергија е негативна, односно ако $\Delta G < 0$.

4. Што претставува стандардниот термодинамички потенцијал ΔG° ?

Одговор: ΔG° е промената на слободната енергија на реакцијата при стандардни услови (активности на чисти супстанции еднакви на 1 и притисок 1 atm) и служи за споредување на стабилноста на различни оксиди.

5. Што претставува Елингхам (Ellingham) ($\Delta G^\circ - T$) дијаграм?

Одговор: Тоа е дијаграм кој ја прикажува зависноста на ΔG° од температурата за реакциите на создавање метални оксиди и овозможува процена на редукционите можности на различни редуценси.

Б. Прашања со објаснување

6. Како од Елингхам дијаграм се утврдува дали еден редуценс може да редуцира даден метален оксид?

Одговор: Редукцијата е можна ако линијата за оксидот на редуценсот се наоѓа пониско (има понегативна ΔG°) од линијата на металниот оксид што се редуцира, при иста температура.

7. Зошто јаглеродот се смета за „универзален редуценс“ на високи температури?

Одговор: Затоа што со зголемување на температурата ΔG° за реакцијата $2C + O_2 \rightarrow 2CO$ станува сè понегативна, што овозможува редуција на речиси сите метални оксиди при доволно високи температури.

8. Кој е главниот недостаток на јаглеродот како редуценс при производство на феролегури?

Одговор: Формирањето метални карбиди и внесувањето јаглерод во феролегурата, што може да ја направи непогодна за нискојаглеродни или специјални челици.

9. Каква е улогата на железото при производството на феролегури?

Одговор: Железото го раствора редуцираниот метал, ја намалува неговата активност, ја поместува рамнотежата на реакцијата надесно, ги намалува загубите од испарување и овозможува работа на пониски температури.

10. Зошто феролегурите богати со силициум содржат малку јаглерод?

Одговор: Затоа што силициумот има поголем афинитет кон металите од јаглеродот и ги разложува карбидите, а формируваниот SiC е речиси нерастворлив во течните метали.

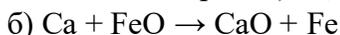
В. Задачи (со целосно решение)

11. На Ellingham дијаграм при 1500 °C, линијата за CaO е под линијата за FeO.

а) Дали калциумот може да го редуцира железниот оксид?

б) Запиши ја реакцијата.

Одговор: а) Да, Ca може да го редуцира FeO.



12. На дијаграмот линијата за MnO ја сече линијата за $2\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ при 1700 °K. Што означува оваа температура?

Одговор: Таа температура е минималната термодинамичка температура над која редукцијата на MnO со јаглерод станува возможна.

13. Објасни зошто отстранувањето на CO од реакционата зона го зголемува приносот на металот.

Одговор: Според принципот на Ле Шателје, отстранувањето на продуктот CO ја поместува рамнотежата на реакцијата надесно, што доведува до поголемо создавање метал.

14. Зошто во индустриската практика редукцијата ретко се одвива само со директен контакт меѓу цврст оксид и цврст јаглерод?

Одговор: Затоа што контактната површина е мала и кинетиката е бавна; присуството на гасна (CO) и/или течна фаза значително ја подобрува размената на маса и ја забрзува редукцијата.

15. Наведи две причини зошто високите температури се карактеристични за електропечните процеси при производство на феролегури.

Одговор:

1. За да се постигнат услови $\Delta G^\circ < 0$ за редукција на стабилни оксиди (SiO_2 , MnO , Al_2O_3 и др.).
2. За да се овозможи појава на течна фаза, која ја подобрува кинетиката и стабилноста на процесот.

Г. Прашања за размислување (дискусија)

16. Зошто при производство на нискојаглеродни феролегури се користат силикотермиски или алуминотермиски постапки наместо карботермиски?

Одговор: Затоа што тие редуценси не внесуваат јаглерод во легурата и овозможуваат добивање феролегури со минимална содржина на С.

17. Како составот и базноста на троската може да влијаат врз редуцијата на металните оксиди?

Одговор: Троската може да ја намали активноста на оксидите преку растворање или врзување, да овозможи создавање течна фаза и со тоа да ја олесни или отежни редуцијата, во зависност од нејзиниот состав.

Поглавје 2 Јаглеродни електроди

2. Улогата на електродите и услови кои тие треба да ги исполнат

Електродите му обезбедуваат електрична струја на работниот простор на печката за добивање феролегури и претставуваат еден од нејзините најважни делови. Физичките и хемиските својства на електродите имаат важно влијание врз квалитетот на истопените продукти и перформансот на производството на феролегури.

Електродите треба да имаат висока електрична спроводливост, доволно голема механичка цврстина, висока температура на оксидација, мала способност за распаѓање и мали трошоци. Најчесто се користат прстенести електроди. Обликот на електродата треба да биде геометриски совршен, за да се обезбеди соодветен контакт помеѓу електродите и спојката. Топилниците на феролегури користат електроди со дијаметар од 250 до 1200 mm.

2.1. Типови на електроди кои се користат во производството на феролегури

Јаглеродните електроди кои се користат во производството на феролегури имаат голема улога, бидејќи од нивниот квалитет зависи успешната и економична работа на печката. Главната причина за нивната голема примена претставува тоа што јаглеродот е единствен спроводник на електрична струја кој не се топи на температурата на електричниот лак, која изнесува некаде околу 3000 °С.

Во индустријата на феролегури се користат три типа на јаглеродни електроди:

1. аморфни јаглеродни електроди;
2. графитни електроди, и
3. Седербергови (Söderberg) електроди.

Сите овие електроди се користат и како аноди при електролиза на растопи на соли, со тоа што електродите за електролиза мора да бидат направени од материјал кој е далеку почист во поглед на минералните состојки, отколку што е случај со електродите кои се користат во електротермиските процеси.

2.1.1. Електроди од аморфен јаглерод

Како суровини за производство на јаглеродни електроди можат да се користат следниве видови материјали:

1) **Антрацит.** Овој тип на јаглен е најстариот тип на природен јаглен со многу мала содржина на испарливи материи (3 – 8 %) и пепел (1 – 6 %). Тешко согорува, а пред неговата употреба потребно е да се калцинира за да се отстранат испарливите материи.

2) **Кокс.** Се добива како производ на коксирање на камен јаглен, и практично не содржи испарливи материи. Негов недостаток е тоа што содржи голем процент на пепел (8 – 10 %). Коксот ја менува густината при високи температури, па оваа особина во

производството на феролегури го прави релативно деликатен за работа. Високата содржина на пепел ја намалува електричната спроводливост на електродата.

3) **Петрол кокс.** Овој тип на кокс се добива како краен продукт на дестилација на нафта. Тој е идеална суровина за производство на електроди бидејќи содржи под 1 % пепел. Поради значителната количина на испарливи материи (околу 5 – 10 %) потребно е да се калцинира пред употреба.



Слика 2.1. Јаглородна електрода

4. **Кокс од смола.** Како остаток при дестилација на катранот од камениот и црниот јаглен се добива смола. Понатамошната дестилација на оваа смола резултира во кокс кој има многу мала содржина на пепел, обично под 1 %, па е многу погоден за производство на електроди. Содржината на испарливи материи во овој кокс е многу мала, околу 0,8 %, па не е потребно да се калцинира пред употреба.

5) **Графит.** Се употребува како природен така и вештачки добиен графит. Познат е по тоа што неговото додавање ги подобрува електричните особини на електродата.

6) **Катран.** Катранот добиен при производство на кокс се употребува и во производството на електроди како врзивно средство. Обично содржината на кокс во катранот изнесува околу 15 – 20 %, при што катранот содржи и околу 5 % вода.

7) **Смола.** Сè што е кажано за катранот важи и за смолата која е остаток од дестилацијата на катранот. Содржината на кокс во смолата изнесува околу 30 – 35 %, додека нејзината точка на омекнување е на 65 – 80 °C.

2.1.2. Графитни електроди

Суровини на графитните се аморфните електроди, кои се подложуваат на процес на графитирање, т.е. загревање на јаглеродните електроди во електрична печка до температура од околу 2700 °C, при што самите електроди имаат улога на електричен отпор во кој се развива топлина. Графитот е алотропска модификација на јаглеродот и од аморфниот јаглерод се разликува со својата поголема специфична тежина и поголемата спроводливост на топлина и електрицитет, што е условена од разликите во кристалната решетка. Графитирањето на аморфните електроди за првпат било изведено во 1896 г., кога била дадена и теоријата за графитирање според која графитот настанува со распаѓање на силициум карбидот, кој се создава од аморфниот јаглерод и силициум оксидот, кој, пак, потекнува од пепелот во електродата. Оваа теорија подоцна била отфрлена, бидејќи на испитувањата со X-зраци се заклучило дека постојат само две алотропски модификации на јаглеродот: дијамантот и графитот. Аморфниот јаглерод е графит со многу ситна кристална структура. Процесот на преведување на аморфен јаглерод во графит претставува, всушност, рекристализација, т.е. раст на кристали на јаглеродот на високи температури.

Јаглеродните електроди наменети за производство на графитни електроди треба да се сиромашни со пепел, бидејќи во спротивно ќе се добијат порозни графитни електроди. Минералните материи на пепелот во електродата, а тоа се метални оксиди, градат

со јаглородот карбиди на пониски температури, кои потоа на повишени температури дисоцираат на јаглород и пари на метали, поради што доаѓа до појава на зголемена порозност при графитирањето на електродите.

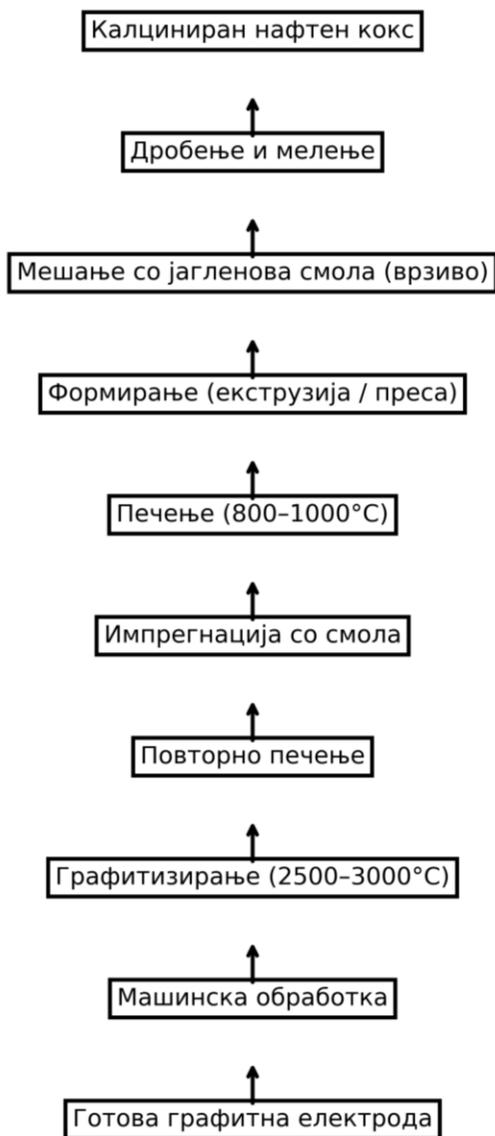


Слика 2.2. Графитна електрода

Петрол коксот е најдобра суровина за добивање графитни електроди. Графитните електроди се меки и можат да се сечат и обработуваат за разлика од аморфните електроди. Обично, графитните електроди имаат до 600 mm пречник и до околу 2 m должина. За мали електроди дозволената густина на струја изнесува $20 - 35 \text{ A cm}^{-2}$, а за големи електроди $10 - 15 \text{ A cm}^{-2}$. Кај графитните електроди нема отпад, бидејќи тие лесно можат да се надградуваат со завртки. Графитните електроди се поскапи од аморфните, и обично се користат за производство на специјални феролегури. Уште една предност на графитните електроди е тоа што потешко согоруваат.

Производството на електроди се карактеризира со бројни операции со значително времетраење, кое при производство на графитизирани електроди трае околу два месеци. Јаглородните материјали кои се користат во производството на електроди (антрацит, кокс, графит или јаглородна смола) се чуваат во

специјални, обично, затворени магацини за да се заштитат од навлажнување и онечистување.



Слика 2.3. Шема на процес за производство на графитни електроди



Слика 2.4. Процес на екструзија на графит за производство на сурови (непечени) графитни електроди

Табела 2.1. Физичко-хемиските својства на графитни електроди

Видлива специфична гравитација, гсм^{-3}	1,5 – 1,70
Вистинска специфична гравитација, гсм^{-3}	2,20 – 2,24
Порозност, %	28 – 30
Механичка јачина (компресија), гсм^{-3}	160 – 300
Специфичен електричен отпор, гсм^{-3}	8 – 12

Антрацитот е основна компонента на јаглеродните електроди и анодната паста за самообразувачки електроди. Има висока содржина на јаглерод, висока механичка јачина, мала содржина на pepел и мала испарливост. Антрацитот кој се користи при термискиот третман во специјални печки се нарекува термоантрацит.

Користењето на термоантрацит во производството на електроди овозможува заменување на сушењето со калцинација. Антрацитот е погоден за производство на термоантрацит (електроден и леен), кога е цврст и тремички стабилен, поседува висока специфична гравитација, густа хомогена структура, фино-зрнест прелом, и нема ламеларни делови и воочливи процепи.

Коксот е еден од главните суровини за добивање на електроди, посебно на графитизираните. Најкорисни се нафтениот и коксот со јагленов катран и смола.

Табела 2.2. Технички податоци за квалитет на термоантрацит

Параметар	Единица	Барана вредност
Содржина на пепел	%	max 5
Содржина на сулфур	%	max 2,5
Јачина (индекс на кршење)	–	> 70
Индекс на термиска стабилност	–	> 60
Специфична гравитација	–	> 1,5
Големина на грутки	mm	50 – 120
Фини делови (грутки < 50 mm)	%	< 5

Нафтениот кокс е цврст продукт добиен со таложење на нафтата при високотемпературни процеси. Коксот со смола се добива со карбонизација на јагленова смола.

Табела 2.3. Техничките податоци за квалитет на антрацит

Параметар	Единица	Вредност / Барање
Влага (просечна)	%	0,2
Содржина на пепел	%	max 5,0
Содржина на сулфур	%	max 1,9
Содржина на волатили (испарливи материји)	%	max 0,3
Гругки поголеми од 40 mm	%	max 70

Параметар	Единица	Вредност / Барање
Специфичен електричен отпор	$\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$	< 1000
Големина на грутки	mm	25 – 100



Слика 2.5. Процес на производство на графитни електроди



Слика 2.6. Погон за производство на графитни електроди

Смолата и нафтениот кокс се карактеризираат со мала содржина на пепел (под 1 %) и мала содржина на испарливи матери.

Јаглениот кокс е продукт на деструктивна дестилација на некои јаглени во коксни печки; има повисока содржина на пепел (од 8 до 18 %) и се користи за производство на јаглеродни електроди; т.н. фин кокс се користи како шаржна компонента во графитизирачките печки.

Графитот додаден во анодната паста ја зголемува нејзината пластичност, го олеснува пресувањето (па според тоа го дозволува добивањето на погустии производи), ја зголемува нејзината електро- и топлотна спроводливост и огноотпорност. Пепелот во графитот не треба да надмине 10 %.

Јагленовата смола е тврда, цврста и црна по боја. Нејзината специфична гравитација се движи помеѓу 1,245 и 1,299.

Јагленовата смола се користи како врзивно средство. Смолата понекогаш се чува во течна состојба во специјално загреана апаратура наречен климатизер за смола. Друг вид на врзивно средство – јагленовиот катран – се чува во подземни загреани резервоари на складиштето за врзивни средства. Оваа леплива течност е меѓупроизвод на коксот.

Суровините најпрво се дробат со дробилки со валјаци и челюсти, а потоа се калцинираат.

Калцинацијата е термиски третман на јагленородни материјали при високи температури и без воздух. Сите јагленородни материјали кои се користат при производството на електроди (со исклучок на графитот) се подложени на овој третман. Оваа операција ги зголемува очигледните и вистинските гравитации, електроспроводливоста и механичката јачина, и ја намалува содржината на испарливи материји (волатили). Се одвива во печки од различен вид.

Калцинираните материјали се дробат во дробилки од различни типови и млинови, а потоа се класифицираат со помош на ротациони сита и нишачки или вибрациони сита.

Дадените материјали се направени сразмерно и се додаваат во машините за мешање. Во овие машини се добива хомогена смеса наречена електродна или анодна паста; таа понатаму се користи или за производство на електроди или е готов (финален) производ.

Пастата за производство на електроди се внесува во голема машина за мешање која се однесува како кондиционер и во која температурата на пастата е урамнотежена.

Продуктите од анодна паста се добиваат со помош на хидраулични преси според два метода:

- 1) со пресување со затворени матрици, и
- 2) со екструзија на пастата низ распрскувач.

Претходното пресување обично се прави директно во преса, која ја зголемува компактоста на електродите и го урамнотежува притисокот за време на операцијата. Пресуваните („зелени“) електроди се ладат на специјални валјаци.

„Зелените“ електроди се здобиваат со механичка јачина како резултат на печењето; нивната електрична спроводливост и термиска отпорност драстично се зголемуваат. Печењето се одвива на 1300 °C во неутрална атмосфера, која ги чува електродите од прегорување и деформирање. Фин кокс се користи како пополнувач. Печењето и понатамошното ладење трае од 16 до 30 дена; за време на овој период врзивните материјали се печат и електродите се здобиваат со претходно наведените својства.

Печените материјали наменети за производство на графитизирани електроди се графитизираат во електроотпорни печки на 2500 °C; елементите на отпор се самите електроди и пополнувачот. Печката се состои од правоаголно корито 1, осидано со огноотпорни тули, и два крајни зида 2, низ кои поминуваат струјно-носечки електроди 3. Смеса на јаглородни материјали го пополнува коритото и формира запечатено огниште. Електродите подложени на графитизација се поставени на огништето помеѓу електродите 3, нормално на оската на печката. Еден ѕид 5 е направен од огноотпорни тули, додека другиот е од бетонски блокови. Просторот помеѓу електродите и ѕидовите е исполнет со топлотно изолаторски материјал 6. Слој на изолаторски материјал, исто така, ги прекрива електродите.

Како резултат на графитизацијата, продуктите се здобиваат со корисни графитни својства: значително зголемена електроспроводливост, топлоспроводливост и хемиска стабилност, намалена тврдина; електродите лесно се обработуваат, со што се обезбедува прецизност на приклучните споеви.



Слика 2.7. Графитни електроди

Дополнителната операција – потопување – се воведува за подобрување на физичко-хемиските својства на графитизираните приклучоци и за зголемување на нивната компактност и јачина.

Печен материјал се потопува во автоклавна смола при 200 – 300 °C и 5kg/cm^2 на неколку часа, во зависност од напречниот пресек на полупроизводот. Потоа тој се графитизира.

Приклучната врска вклучува цилиндричен приклучок со завртка навртена на специјален материјал со висока компактност и механичка јачина.

Конусната навртка често се користи кај јаглеродните електроди; едниот дел од електродата минува низ конусен приклучок, додека другиот е соодветен штекер.

Поради оваа сложена постапка, електродите се скапи. Високата цена на графитизираните електроди се објаснува со потребата за дополнителна операција – графитизација, која бара голема количина на електрична струја (околу 6000 k Nj/t).

2.1.3. Седербергови електроди

Употребата на сè поголеми електролачни печки за електротермиски процеси барала од своја страна употреба на електроди со поголем пречник, кои би биле во состојба да го доведат потребното количество на електрична енергија. Решението на овој проблем го дал Сџедерберг откривајќи ја во 1909 г. континуираната електрода од аморфен јаглерод, која се создава и се пече во текот на самиот процес во печката. Овој тип на електрода има низа предности во однос на претходно опишаните, бидејќи помалку согорува над зоната на електричниот лак, од причина што има заштитна обвивка од лим. Може да се направи електрода со пречник дури и над 2 m, а е поевтина од печените јаглеродни електроди и многу полесно се произведува. Бидејќи постапката на нејзино создавање е континуирана, не доаѓа до создавање отпад. Карактеристика на овој тип електроди се, исто така, и помалите загуби на топлина и електрична енергија.

Самата електрода се состои од цилиндрична обвивка од челичен лим со дебелина од 0,5 – 2 mm, во зависност од пречникот на електродата. Во оваа обвивка се уфрла електродна маса од која се образува електродата. Обвивката се изработува со заварување на претходно исечени парчиња од челичен лим. Со составувањето на вакви парчиња се добива цилиндрична обвивка со ребра, кои имаат за цел да ја направат електродата механички јака и да спроведуваат електрична струја низ делот од електродата кој сè уште не е потполно печен, бидејќи масата од која се прави електродата е лош спроводник на струја сè додека не се коксира.

Електродната маса која се додава го има следниот состав: антрацит 0,3 mm 30 %, кокс 0,1 mm 38 %, и 25 % врзивно средство со температура на омекнување од 30 до 40 °C. Електродната маса за

Седерберговите електроди содржи поголема количина на врзивно средство од аморфните електроди, поради тоа што електродната маса при загревањето треба да стане толку течна да може рамномерно да ја пополни обвивката на електродата. Преголема количина на врзивно средство, пак, може да доведе до раслојување на компонентите на електродната маса, па затоа не е пожелна.

Како електродата, поради согорувањето во процесот на производство на феролегура, се спушта надолу, така во обвивката новододадената електродна маса доаѓа до сè потопли зони, па најпрвин се подложува на процесот на сушење, потоа на дестилација и најпосле на коксување и печење, така што делот од електродата под челуста за држење на електродата претставува, всушност, аморфна јаглородна електрода. Континуитетот на електродата се остварува на тој начин што челичната обвивка по потреба се продолжува (надградува) со заварување и во него се уфрла нова електродна маса.

Содерберговата електрода може да има маса и до 20 тони, а просторијата каде се наоѓа горниот завршеток на електродата треба вештачки да се проветрува поради изложеноста на пари на катранот од врвот на електродата. За време на додавањето на нова електродна маса овие пари мора да се отстранат од врвот на електродата.

Главните предности на овие електроди при топењето на феролегури се: можност за производство на електроди со големи дијаметри, ниска цена и можност за додавање спојки без попречување на влезот на струја.

Самообразувачката електрода е метална обвивка направена од 1 до 2 mm челичен лим и заполнета со анодна паста. Постапката за добивање на обвивката се состои од следните операции:

- а) аголни засеци во челични лимови;
- б) валање на лимовите долж цилиндрична матрица, навалување на краевите на лимот во внатрешноста долж радиусот на цилиндарот и закосување на триаголниците;

в) ацетиленското или проектното заварување на валаните лимови со наизменичен (со прекини) а не континуиран шев, така што гасовите слободно се развиваат кога електродата се пече. Во спротивно, гасовите можат да ја општат електродната обвивка. Ребрата можат да бидат направени независно од обвивката, а потоа да бидат заварени за неа.

Добиениот цилиндар (со навалени ребра во внатрешноста) е околу долг 1400 mm долг. За да се олесни заварувањето, во секој дел се прават посебни засеци и обвивките малку се зашилуваат (разликата во дијаметрите е 5 – 6 mm).

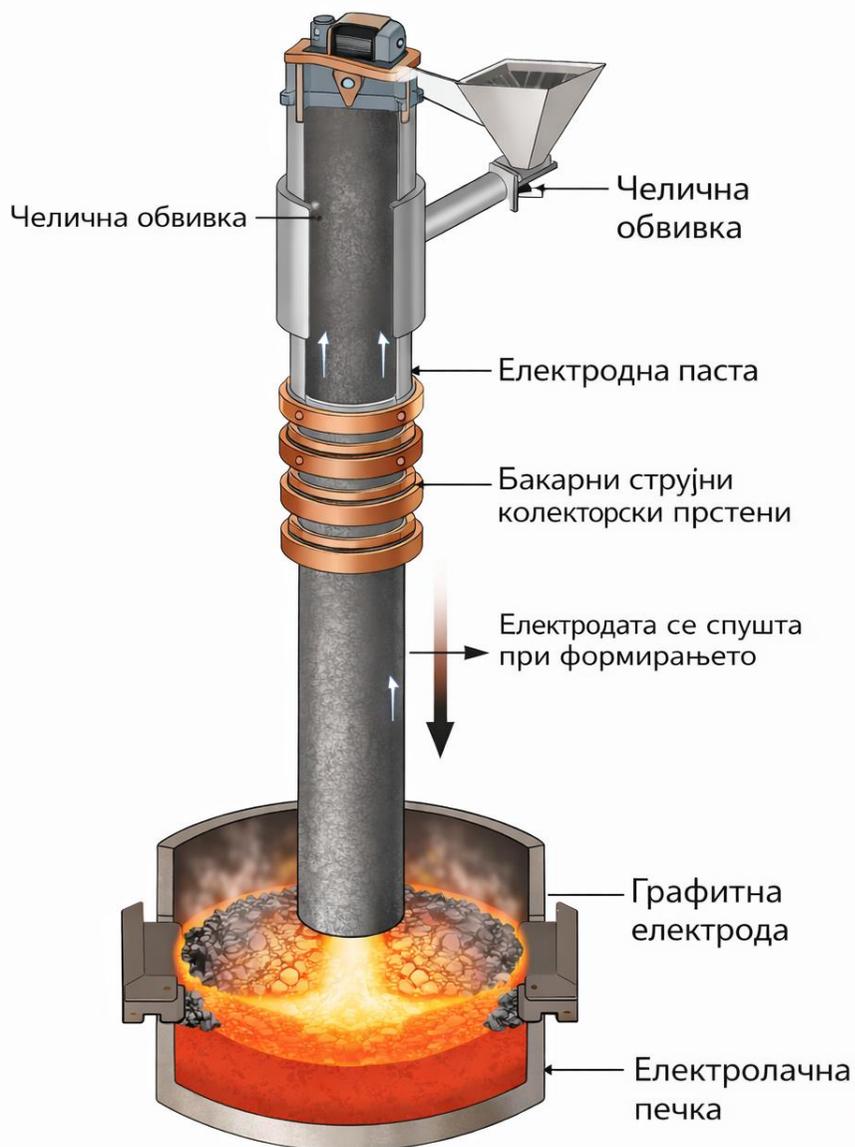
Внатрешните ребра треба да ја зголемат контактната површина помеѓу обвивката и анодната паста, да обезбедат соодветна адхезија и да ги направат посоодветни електроспроводливоста и механичката јачина. Бројот на ребра се движи од четири до осум, во зависност од дијаметарот на електродата; висината на ребрата соодветно се зголемува од 100 на 250 mm. Има повеќе од четири триаголници наведнати над секое ребро (т.н. јазници). Овие јазници ја засилуваат адхезијата меѓу обвивката и анодната паста. Самата обвивка е футрола за анодната паста. Таа ја штити од оксидација, обезбедува премин на електричната струја од електродниот ракав кон печениот дел од електродата.

Електродната паста се подготвува според погоре наведените технолошки постапки во погоните за производство на електроди или во специјалните работилници на топилниците за фролегури.

Електродната паста треба да се придржува на следниве податоци:

- 1) содржина на пепел – максимум 10 %;
- 2) содржина на испарливи компоненти (волатили) – од 14 до 18 %;
- 3) пастата треба се измеша добро, треба да е хомогена по состав и без нечистотии или страни вклучоци.

Формирање на Седербергова електрода



Слика 2.8. Процес на формирање на седербергова електрода во електролачна печка



Слика. 2.9. Седербергова електрода



Слика. 2.10. Седербергови електроди во процес

Во лето, содржината на испарливи компоненти треба да биде ограничена на 13 %. Електродната паста е во форма на брикети кои тежат не повеќе од 40 kg. Таа треба да се транспортира и да се чува во услови кои спречуваат нејзина контаминација.

Точката на омекнување на електродната паста е 40 – 70 °C. Таа треба да ја задржи механичката јачина доволна за нејзина обработка во дробилка, до горенаведената температура.

Електродната обвивка е заполнета со електродна паста без исклучување на снабдувањето со струја. Пастата се полни како цврста материја барем еднаш дневно. Големината на грутките на анодната паста во обвивката не треба да надмине 200 mm за големи печки и 150 mm за помали.

Електродниот врв треба да биде покриен со капак за да се избегне прашината, бидејќи тоа може да доведе до последователно оштетување на електродата.

Одделните делови на обвивката се споени со помош на гасно заварување (континуиран шев околу обемот на обвивката) додека печката работи. Електродната обвивка треба да биде поставена така што ребрата на заварените делови се израмнети со електродните ребра; пожелно е да се заварат ребрата на горната обвивка со ребрата во понискиот дел. Кај заварените обвивки треба да се внимава на следниве услови:

- 1) заварениот дел од обвивката да е во вертикална положба;
- 2) на максимална висина, електродната обвивка не треба да ѝ пречи на стационарната рамка и не треба да биде удрена од горната дигалка.

Кај печките опремени со уреди за кочење, за електродните обвивки се заваруваат челични ленти со двостран шев долг 100 mm и при интервали од 200 mm кај големи печки, и со едностран шев долг 50 mm и при интервали од 100 mm кај помали печки. На врвот на

печката се поставува специјална платформа за да се олесни образувањето на шевови и пополнувањето кај електродите.

Топлината која се развива во печката ја омекнува пастата и овозможува компактно пополнување на електродната обвивка. Температурата за печење на електродите треба да биде:

- 25 °C кога пастата е во цврста состојба;
- 70 °C кога пастата е целосно омекната и се топи во цврст блок;
- 300 °C кога отврднувањето започнува;
- 700 °C кога отврднувањето завршува со развој на останатите испарливи материи.

Температурните промени до кои доаѓа во електродната паста и начинот на кој температурите се пренесуваат во електродата за време на постапката на печење на електродите, во големи печки за добивање на феросилициум, може да се објаснат на следниот начин: Температурата расте до 50 – 70 °C на 2 – 2,5 m од понискиот дел на спојката; дотогаш, пастата е целосно омекната и се топи во компактен блок, така зголемувајќи ја топлотната спроводливост на пастата. Температурата достигнува 300 °C на повисокиот дел од спојката, па така започнува отврднувањето. Електродата, конечно, се пече директно на температура од 700 до 800 °C.

Вистинската постапка бара електродите да не се печат над спојките, т.е. добар „шев-електрода“ контакт се добива само кога електродата влегува помеѓу спојките во омекната состојба и е моделирана од нив.

Ладењето на електродите треба да се набљудува подеднакво внимателно како и она на спојките, бидејќи абнормален пораст на температурата предизвикува предвремно печење на пастата. Кога електродата започнува да се пече над спојките, треба да се провере

работењето на вентилаторот во вид на отворен диск, како и електродниот цилиндар и затвораот.

Графитизираните електроди се спојуваат на следниов начин:

1) Навртката во горниот дел на електродата се чисти (најчесто со компримиран воздух);

2) Приклучокот се навртува докрај;

3) На нова електрода се поставуваат обрачи и подвижен утикач се навртува внимателно во фасонката;

4) Фасонката на подолниот приклучок на новиот дел на електродата детално се чисти;

5) Електродата се внесува во печката со помош на дигалка поставена над земјата и се поставува над електродата за да се спои;

6) Новата електрода се симнува до точка во која нејзиниот приклучок влегува во фасонката на долниот приклучок од новиот дел на електродата. Тогаш, електродата треба да се ротира околу нејзината оска; поради тоа таа ќе се одврти од утикачот и ќе се заврти околу приклучокот. Постапката на одвртување треба да се заврши со два остри вртежи со клуч.

7) Обрачите треба да се отстранат штом ќе се заврши со заварувањето.

2.1.4. Ракување со електроди

Внесувањето на графитизираните или самообразувачките електроди во печки кои не се опремени со кочници се остварува на следниот начин:

1) снабдувањето на печката со струја се исклучува;

2) електродата се воведува сè додека не се постави така што ќе лежи на дното од печката или на шготуку шаржираната смеса

(при топење на екстра ниско јаглородни легури); ова може да се потпомогне со дигалка;

3) спојките се притискаат и електродниот држач, обично, се подига на 300 – 400 mm;

4) спојките се осигурени, електродите подигнати, а струјата повторно е вклучена.

Пред внесувањето, електродата детално се чисти со воздух за да се обезбеди соодветен електричен контакт помеѓу спојката и електродата.

Постојат различни проблеми кои доведуваат до оштетување при работа со графитизираните електроди. Лошото центрирање на електродните држачи може да предизвика кршење на спојките кога тие се заклучени. Лош контакт во приклучокот се должи на искрењето и локалната вжештеност; лошиот контакт, исто така, може да доведе до оштетување (кршење) на електродата. Кршењето на електродата може да се предизвика преку погрешно шаржирање или немарност, како резултат на директен судир во центарот на печката, кога таа се чисти или при подигањето на електродата замрзната во растопот, итн.

При нормални работни услови, внесувањето на самообразувачките електроди се остварува со непечени електроди, со што се обезбедува соодветен контакт спојка-електрода. При печење на електродите над спојката, тие треба да се внесат така што ќе обезбедат контакт со непечената електрода. Треба да се нагласи дека употребата на кочница кај електродните држачи обезбедува внесување (лизгање) на електродите без исклучување на струјата. Електродите се лизгаат по 100 mm на секое поместување. Ова ја зголемува ефикасноста на печката. Освен тоа, спојките во вид на федери обезбедуваат еднообразен (еднаков) притисок, со што се подобруваат работните услови како резултат на еднаков контакт помеѓу на спојката и електродата за сите спојки.

При работа со спојки во вид на федери, заварувањето на лентите од уредот за кочење со електродна обвивка треба да се изведе внимателно, бидејќи прекилот на лентите доведува до дефекти, пред сè, бидејќи електродата во овој случај се држи само со лентите и ако тие откажат, таа ќе падне во печката. По секое внесување на електродата, времето и висината на внес треба да се регистрираат во дневник на работата на печката.

Во нормални работни услови, електродите се внесуваат два до три пати на ден во печки за топење на феросилициум и силикохром, и секоја смена во оние за топење на останатите легури. Временскиот интервал помеѓу постапките на внесување за самообразувачките електроди не треба да биде пократок од шест часа. Висината на внесување варира од 100 до 250 mm, во зависност од електродниот дијаметар, фреквенцијата на внесување и технолошките карактеристики на процесот.

Во случај на силно развивање гасови при внесувањето на електродите, треба да се намали струјата за да се спречи нивно оштетување.

До оштетување на електродите може да дојде при внесување електрода на влажно место под голем притисок, при брзо ладење кога струјта е исклучена, при несоодветни постапки на загревање при исклучувањето на печката, при лошо пробивање или лош квалитет на анодната паста итн. По оштетувањето, електродата треба да се внесува подлабоко и треба да се пече во согласност со параметрите запишани во специјални временски табели.

2.2. Прашања и одговори

1) Кои се основните функции на електродите во електропечките за феролегури?

Одговор: Електродите ја внесуваат електричната енергија (струја) во работниот простор на печката, овозможуваат создавање електричен лак/отпорно загревање и директно влијаат на термискиот режим, квалитетот на металот и стабилноста на процесот.

2) Кои услови мора да ги исполнуваат електродите за успешно производство на феролегури?

Одговор: Висока електрична спроводливост, доволна механичка цврстина, висока температура на оксидација (отпорност на согорување), мала склоност кон распаѓање/пукање, геометриска точност (за добар спој), и прифатливи трошоци.

3) Зошто јаглородните електроди се доминантни во феролегурната индустрија?

Одговор: Бидејќи јаглородот е спроводник што не се топи при температурите на електричниот лак (~3000 °C) и овозможува сигурен пренос на големи струи во екстремни услови.

4) Кои три типа јаглородни електроди се користат во индустријата на феролегури?

Одговор:

1. аморфни јаглородни електроди,
2. графитни електроди,
3. Седербергови (самообразувачки) електроди.

5) Кое е суштинското барање за електроди при електролиза на растопени соли во споредба со електротермиски процеси?

Одговор: Електродите за електролиза мора да бидат значително почисти (многу ниска содржина на минерални примеси/пепел), поради контаминација на електролитот и продуктот.

A. Аморфни јаглородни електроди

6) Кои сировини најчесто се користат за производство на аморфни јаглородни електроди?

Одговор: Антрацит, кокс, петрол-кокс, кокс од смола (*pitch coke*), графит (додаток), катран и смола (врзивни средства).

7) Зошто антрацитот се калцинира пред употреба?

Одговор: За да се отстранат испарливите материи (волатили), да се зголеми густината, електроспроводливоста и механичката јачина, и да се подобри стабилноста при високи температури.

8) Каков недостаток има коксот како сировина за електроди?

Одговор: Често има повисока содржина на пепел (8 – 10 % или повеќе), што ја намалува електричната спроводливост и може да влијае на структурата и стабилноста на електродата.

9) Зошто петрол-коксот се смета за идеална сировина?

Одговор: Поради многу ниска содржина на пепел (обично <1 %), што овозможува добивање електроди со подобри електрични и структурни својства (но бара калцинација поради волатили).

10) Која е улогата на катранот и смолата во електродната паста?

Одговор: Тие се врзивни средства кои овозможуваат хомогенизација и обликување (пресување/екструзија), а при печење коксуваат и создаваат цврста јаглородна матрица.

Б. Графитни електроди

11) Што е графитирање и на која температура типично се изведува?

Одговор: Графитирање е термиски третман на јаглородни електроди во електропечка при $\sim 2500 - 2700$ °C, при што аморфниот јаглород рекристализира во графитна структура.

12) Зошто високата содржина на пепел е непожелна при графитирање?

Одговор: Минералните примеси (оксиди) формираат карбиди на пониски T, а на повисоки T дисоцираат со испарување на метали → расте порозноста, се влошуваат механичките и електричните својства.

13) Наведи најважни предности на графитните електроди во однос на аморфните.

Одговор: Поголема електрична и топлинска спроводливост, потешко согоруваат, лесно се обработуваат (сечење/машинска обработка), лесно се надградуваат со завртки (мал отпад), погодни за специјални феролегури.

14) Зошто графитните електроди се поскапи?

Одговор: Поради дополнителната операција графитирање,

која бара голема количина електрична енергија и долготраен, сложен технолошки циклус (времетраење до ~2 месеци за графитизирани).

С. Седербергови (самообразувачки) електроди

15) Што е Седербергова електрода и која е нејзината клучна карактеристика?

Одговор: Континуирана самообразувачка електрода од аморфен јаглерод која се пече и се формира во текот на работата на печката, во челична обвивка наполнета со електродна паста.

16) Кои се главните предности на Седерберговите електроди?

Одговор: Можност за многу големи дијаметри (>2 m), пониска цена, континуирано додавање паста без создавање отпад, помали загуби на топлина/електрична енергија, помало согорување над лакот поради металната обвивка.

17) Зошто Седерберговата електрода има внатрешни ребра (лимени ребра)?

Одговор: За механичко зајакнување, подобар електричен пренос низ непечениот дел (пастата е слаб спроводник додека не коксува), поголема адхезија и контактна површина паста – обвивка.

18) Опиши ги фазите низ кои поминува електродната паста при спуштање на електродата.

Одговор: Сушење → дестилација → коксување → печење, така што под држачот се добива печен јаглероден дел со својства слични на аморфна електрода.

19) Зошто горниот дел на просторијата кај Седербергови електроди мора да се проветрува?

Одговор: Поради испарувања (пареи) од катран/смола при додавање и загревање на пастата; тие мора да се отстрануваат за безбедност и услови на работа.

В. Производство на електроди (операции)

20) Кои се главните технолошки операции при производство на печени електроди?

Одговор: Дробење → калцинација → повторно дробење/мелење → класификација (сита) → дозирање и мешање → добивање паста → пресување/екструзија → ладење на „зелени“ електроди → печење во неутрална атмосфера (~1300 °C).

21) Што се „зелени“ електроди и што се добива со печењето?

Одговор: „Зелени“ електроди се свежо формирани електроди пред печење. Со печење добиваат механичка јачина, значително поголема електроспроводливост и термиска отпорност.

22) Зошто печењето се изведува во неутрална атмосфера и со фин кокс како пополнувач?

Одговор: За да се спречи прегорување/оксидација и деформации; пополнувачот обезбедува механичка поддршка и контролирана размена на топлина.

Г. Ракување и дефекти

23) Кои се типични причини за кршење или оштетување на графитните електроди?

Одговор: Лошо центрирање на држачи, лош електричен контакт во приклучок (искрење/локално прегревање), механички удари при шаржирање/чистење, подигање на замрзната електрода во растоп, нечистотии во споевите.

24) Зошто е важно електродите да се чистат пред монтажа/спојување?

Одговор: За да се обезбеди добар електричен контакт и да се избегне искрење, локално прегревање и оштетување на приклучокот или електродата.

25) Како се контролира внесувањето (лизгањето) кај самообразувачките електроди и зошто е важно да има интервал?

Одговор: Електродите се внесуваат периодично (типично 2 – 3 пати дневно за FeSi/SiCr), со висина 100 – 250 mm. Интервалот не треба да е премногу краток (на пр., <6 h) за да се избегне неправилно печење, дефекти и прекумерно развивање гасови.

Пример/Задачи (со одговор)

Задача 1 (избор на електрода):

За електролачна печка со многу голем дијаметар на електрода и потреба од континуирано работење со минимален отпад, кој тип електрода е најсоодветен?

Одговор: Седербергова (самообразувачка) електрода, поради

можност за големи дијаметри и континуирано формирање без отпад.

Задача 2 (влијание на пепел):

Објасни зошто ниската содржина на пепел е критична за графитни електроди.

Одговор: Пепелот (оксиди) може да формира карбиди и на графитирачки температури да дисоцира со испарување на метали → расте порозноста и се влошуваат својствата.

Задача 3 (безбедност): Која мерка е задолжителна при додавање паста на Седербергова електрода и зошто?

Одговор: Присилна вентилација/одведување пари, поради испарувања од катран/смола кои можат да бидат штетни и запаливи.

Поглавје 3 Феросилициум

Производството на феросилициум претставува еден од најважните процеси во металуршката индустрија, чија улога е клучна за добивање материјали со посебни својства, применливи во широк спектар на индустриски гранки. Феросилициумот е легура која содржи железо и силициум, а неговото производство има значително место во технологијата на производство на челик, како и во бројни други области. Оваа легура не само што го подобрува квалитетот на челикот, туку, исто така, обезбедува и контрола на хемиските и механичките својства на конечните материјали, што го прави неговото производство клучно за современата индустрија.

Феросилициумот се користи главно како легура во металната индустрија, каде што се применува за регулирање на процентот на силициум во челични легури. Силициумот, како елемент, има важна улога во подобрувањето на механичките својства на челикот, како што се: јачината, цврстината и отпорноста на корозија. Во исто време, феросилициумот функционира и како деоксидант, кој се користи во процесите на топење на челикот, бидејќи го намалува

нивото на кислород и спречува формирање непожелни оксиди. Ова е клучно за создавање висококвалитетен челик, кој е основа за различни примени, како што се изградба, автомобилска индустрија и производство на машини.

Процесот на производство на феросилициум започнува со подготовка на суровините, кои најчесто се железен оксид (Fe_2O_3), силициумски прашок или песок (SiO_2) и други легирачки елементи, како што се алуминиум или магнезиум. Овие суровини се комбинираат и се подложуваат на високи температури во електрични печки, познати како електрични металуршки печки, каде што се извршува хемиска редукција. Во овие печки електричната енергија се користи за создавање температури кои се потребни за редукција на железниот оксид до железо и силициумскиот оксид до силициум, што резултира во добивање феросилициум. Се користат специфични електрични печки, бидејќи тие овозможуваат прецизно контролиран процес со високи температури, кои се неопходни за овие реакции.

Од технолошки аспект, процесот на производство на феросилициум е многу чувствителен на различни фактори, како што се: температурата, притисокот и составот на суровините. Точното балансирање на овие параметри е клучно за постигнување на посакуваното ниво на силициум во легурата, како и за енергетска ефикасност и економски оптимизирани процеси. Високата температура потребна за редукцијата на оксидите ги прави овие процеси енергетски интензивни, што ги прави важни и економските аспекти при производството на феросилициум. Користењето на електрични печки кои се напојуваат со високи струи е неопходно за да се обезбеди доволно висока температура за да се постигне успех во процесот.

Во последните години постојат интензивни истражувања и технолошки напредоци во обидот да се намали потрошувачката на енергија и да се зголеми енергетската ефикасност во процесот на производство на феросилициум. Развојот на нови технологии за намалување на емисиите на штетни гасови и подобрување на рециклирањето на отпадните материјали стана значајна област на интерес. Енергетската ефикасност во металуршката индустрија не само што е економски значајна, туку има и големо влијание на

заштитата на животната средина. Во овој контекст, значителен напредок е постигнат во примена на обновливи извори на енергија за производство на феросилициум, како што се соларни и ветроелектрични системи, кои можат да ја намалат зависноста од традиционалните извори на енергија.

Исто така, важен аспект на производството на феросилициум е неговото влијание на глобалниот пазар. Поради широката примена на феросилициум во индустријата за производство на челик и легури, глобалната побарувачка за овој производ постојано расте. Во овој контекст, производството на феросилициум има значајна улога во економијата на земјите кои се значајни извозници на оваа легура. Во исто време, конкуренцијата на пазарот за феросилициум се зголемува, а земјите кои ја произведуваат оваа легура мораат да инвестираат во иновации, како и во подобрување на квалитетот на производите, за да ја задоволат растечката побарувачка.

Заклучно, процесот на производство на феросилициум претставува комплексен технолошки процес кој вклучува различни научни и инженерски дисциплини. Со оглед на неговото значење за индустријата и глобалната економија, производството на феросилициум ќе продолжи да биде клучен елемент во напредокот на современата металуршка индустрија, со особен акцент на развојот на нови технологии за енергетска ефикасност и заштита на животната средина.

3.1. Физичко-хемиски својства

Силициум

Силициумот е метално сив цврст металоид со атомски број 14, атомска маса 28,086, специфична густина 2,37 g/cm³, температура на топење 1414 °C и температура на вриење 2287 °C. Се наоѓа помеѓу јаглеродот и германиумот во Периодичниот систем и има три природни изотопи: 28Si (92,2 %), 29Si (4,7 %) и 30Si (3,1 %). Според неговото место во Периодичниот систем, силициумот поседува четири валентни електрони, два од нив во 3s орбитала и два во 3p орбитала. Силициумот кристализира во дијамантска структура, исто како дијамантот и германиумот, како и α -калајот. Тој е неметал и полупроводник, со отпорност при собна температура и чиста состојба од околу 400 k Ω ·cm. Силициумот не пропушта нормална светлина, исклучиво ако се наоѓа во форма на многу тенка фолија. Меѓутоа, тој ја пропушта инфрацрвената светлина, а пропустливоста на IR светлината се намалува со намалување на електричната отпорност. По кислородот (50,5 %), силициумот е втор елемент по распространетост во литосферата. Не може да се најде во елементарна состојба, туку единствено во форма на оксиди и силикати. Модерната електроника, односно информатичката технологија е скоро целосно базирана на силициумови уреди. Се претпоставува дека овој тренд ќе продолжи и во следните неколку децении. Поради ова, силициумот е еден од поважните технолошки материјали. Од секундарна важност е неговата примена во металургијата и хемијата, иако овие две индустрии апсорбираат најголем дел од силициумот што се произведува. Силициумот е високоотпорен на киселини, HF и HNO₃, но не и на мешавина од HF и HNO₃. Реагира силно, дури и со разредени алкални раствори, при што создава водород.

Силициумот е еден од најдобрите дезоксиданси и поради тоа наоѓа голема примена во металургијата. Се употребува како средство за дезоксирање при производството на скоро сите видови челици. Исто така, се користи и како легура. Челикот обично содржи до 0,35 % силициум. Оние што содржат поголема количина на силициум се

класифицираат во групата на легури на железото и силициумот. Со додавање на 1,3 – 2 % силициум во челикот се зголемува неговата цврстина, јачина, отпорност на свиткување и отпорност на оксидација, но се намалува неговата еластичност. Силициумот реагира со кислород и при тоа формира силициум-диоксид (SiO_2) со точка на топење $1710\text{ }^\circ\text{C}$. Силициум-диоксидот може да егзистира во неколку модификации: кварц, тридимит, кристобалит и силициумово стакло.

Температурата на создавање на еден мол SiO_2 е:

1. $\text{Si(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiO}_2$ (α -кварц): $\Delta H = -872.360\text{J}$
2. $\text{Si(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiO}_2$ (β -кристобалит): $\Delta H = -861.052\text{J}$

Силициумот, исто така, може да оксидира до SiO , преку реакцијата:



Силициум монооксидот е нестабилен и на температури пониски од $1500\text{ }^\circ\text{C}$ може спонтано да се разгради на силициум и силициум диоксид. Цврстиот силициум монооксид може да се добие во метастабилна состојба со кондензација на неговите пареи на собна температура. Силициумот и јаглеродот создаваат карбурундум (SiC карбид) со точка на топење од $2700\text{ }^\circ\text{C}$.

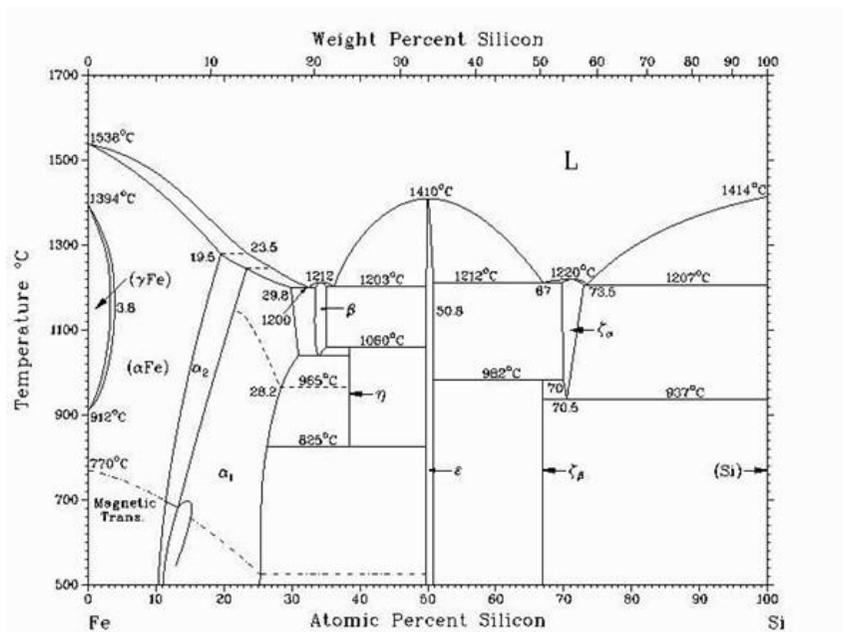
Железо-Fe (Ferrum)

Железото има атомски број 26, атомска тежина 55,85, специфична тежина $7,86\text{ g/cm}^3$, температура на топење $1539\text{ }^\circ\text{C}$ и температура на вриење $3080\text{ }^\circ\text{C}$. Железото е светло сребрено-бело, еластично и е елемент од VII група на периодниот систем. Максималната валентност на железото е +6, но вообичаената валентност е +2 и +3. Железото лесно кородира и лесно се легира со метали, а уште полесно со неметали.

Феросилициум

Со терминот феросилициум се означуваат легурите на железото и силициумот со содржина на силициум од 8 до 95 %. Во табела 2.1 е прикажан составот на некои видови комерцијален феросилициум.

Комерцијално најексплоатирана легура е FeSi 75, но, исто така, се произведува во големи количини и FeSi 45. Легурите кои содржат повеќе од 95 % силициум се класифицирани како метален силициум. На слика 3.1. е прикажан фазен дијаграм на Fe-Si, од кој може да се забележи дека железото и силициумот меѓу себе формираат четири различни хемиски соединенија: Fe₂Si, Fe₅Si₃, FeSi и FeSi₂. Од податоците прикажани во табела 3.1 и фазниот дијаграм на слика 3.1, очигледно е дека комерцијалните легури се разликуваат од хемиските соединенија присутни на фазниот дијаграм, и тоа во однос на нивниот стехиометриски состав.



Слика 3.1. Фазен дијаграм

Во текот на процесот на кристализација, при стандардни услови, првиот кристал што кристализира е FeSi75, што води до формирање цврста ξ -фаза, односно високотемпературна FeSi₂ фаза, која стабилизира при температура од 1207 °C.

Легурата FeSi45 се создава како резултат на почетно разделување на FeSi и FeSi₂, кои се стабилни при температури под 955 °C. Со ова, јасно се прикажува динамиката на формирањето и стабилноста на различните хемиски фази во зависност од температурните услови, како и технолошката импликација на изборот на специфични легури со различни силициумски концентрации за индустриска примена.

Табела 3.1. Хемиски состав на феросилициумски легури

ВИД НА FeSi	Силициум (%)	Други елементи (приближно)	Карактеристики	Општи употреби
FeSi со 50 % Si	45-55 % Si	Мали количини на јаглерод, манган, фосфор	Добри магнетни својства, се користи како додаток во легури	Производство на челик, леење
FeSi со 75 % S	70-80 % Si	Минимални примеси	Поголема концентрација на силициум, помалку ЈАГЛЕРОД	Производство на електрични челици, леење
FeSi со >80 % Si	80-90 % Si	Многу ниски примеси	Висока чистота, се користи во специјализирани апликации	Магнетни јадра, електрични челици
Микро-легиран FeSi	Различно	Мали додатоци на други елементи	Приспособени својства за апликации	Производство на челик, леење

Трансформацијата на ξ -фазата во стабилниот FeSi_2 е придружена со значителна промена на волуменот, што може да има сериозни последици, како што е дезинтеграцијата на легурите со содржина од 45 до 65 % силициум. Со други зборови, самиот процес на фазна трансформација може да предизвика внатрешни структурни напрегања и нарушувања во легурата, што доведува до нејзина механичка нестабилност и потенцијално распаѓање. За спречување на оваа појава, брзото ладење се покажува како ефикасен технолошки пристап, бидејќи нагло то зацврстување, особено во плитки калемии, го ограничува развојот на фазните трансформации и овозможува стабилизирање на микроструктурата на легурата.

Податоците за кристалната структура на железните силициди се прикажани во табела 3.3, која дава детални информации за различните фази и нивните својства во зависност од составот на легурата и температурните услови.

Табела 3.2. Специфична густина и температура на топење на некои легури

Легура	ρ , g/cm ³	Температура на топење, °C
FeSi10	7,3	1280 – 1350
FeSi25	6,5	1270 – 1350
FeSi45	5,1	1250 – 1350
FeSi75	3,2	1250 – 1350
FeSi90	2,5	1300 – 1400

Специфичната густина на железо-силициум легурите се намалува со зголемување на содржината на силициумот во нив. Оваа емпириска зависност може да се види на следната табела:

Табела 3.3. Кристална структура на железни силициди

Si %,	40	45	50	55	60	65	70	80
Густина 5,61	5,15	4,75	4,31	4,00	3,76	3,51	3,03	(g/cm ³)

3.2. Суровини за производство на Fe-Si

За производство на феросилициум (Fe-Si) се користат различни суровини кои мора да бидат со висок квалитет за да се обезбеди добра хемиска чистота и соодветни својства на крајниот производ. Главните суровини вклучуваат:

- Кварц (SiO_2) – како примарен извор на силициум. Кварцот мора да има висока чистота, со што се минимизираат несаканите примеси.
- Железна руда или челичен отпад – како извор на железо во процесот на редуција.
- Редукциски агенси (јаглен, кокс или дрвен јаглен) – кои се користат за намалување на силициум диоксидот (SiO_2) до елементарен силициум.
- Топителови (варовник, доломит) – кои помагаат во контрола на хемиската реакција и стабилизирање на троска.

3.2.1. Руда

Силициумот е еден од најважните елементи што се користат во различни индустриски процеси, особено во металургијата, и како таков игра клучна улога во производството на феросилициум и други силициумски легури. Се претпоставува дека постои широка лепеза на супстанции кои содржат силициум и кои можат да се искористат како суровина во производство на силициум. Силициумот е втор по распространетост во Земјината кора, веднаш по кислородот, и 27,6 % од Земјината кора е составена од силициум. Научните истражувања откриле дека има повеќе од 200 минерали кои содржат силициум, меѓу кои најпознати се: кварц, аметист, опал, оних, корнилиан, хаспер, песок и многу други. Во природата се наоѓаат повеќе од илјадници минерали во кои силициумот во интеракција со одредени оксиди на други метали формира различни силикатни структури. За производство на феросилициум се користат најевтините минерали

што се достапни во природата. Најпознати и најчесто експлоатирани минерали за оваа намена се кварцот, кварцитот и калцедонот.

3.2.2.Кварц

Кварцот е компактен минерал со кристална структура, специфична густина од 2,59 – 2,65 и цврстина 7. Може да се најде во различни бои, како безбоен, бел, сив или црвенкав, во зависност од нечистотиите што ги содржи. Кварцот што се користи за производство на феросилициум, особено за производство на FeSi45 – FeSi90, треба да има чистота над 98 %. Оваа суровина е лесно достапна во природата и најчесто се наоѓа во форма на камен. Сепак, кварцот е релативно поскап во однос на другите минерали, па затоа најчесто се користи за производство на кристален силициум. Содржината на железен оксид во кварцот треба да биде над 0,3 %. Во некои случаи, како суровина во производството на феросилициум може да се користи и кварцен песок. За да се користи песокот, тој мора да биде претходно окрупнен, најчесто преку процесот на брикетирање, при што во него се вклучува и јагленот што е потребен за редукција на силициумот. За да се овозможи слободен проток на гасови, важно е да се отстранат ситните честички од суровината. Дополнително, суровината треба да биде термиски стабилна и да не го изгуби своето механичко својство при дробење и загревање, бидејќи тоа може да доведе до затнување на печката и други непожелни последици.

3.2.3.Кварцит

Кварцитот е камен составен од кварцни зрна, поврзани меѓу себе со супстанции што главно содржат силициум. Кварцитите се широко распространети, а нивните резерви се практично неограничени. За производство на феросилициум кварцитот треба да ги исполнува следниве барања:

1. Процентот на силициум треба да биде помеѓу 97 – 98 %.
2. Количеството нечистотии, како алуминиум оксид, магнезиум оксид, калциум оксид и други, треба да биде што помало.

3. Количеството на P_2O_5 треба да биде помалку од 0,02 %.
4. Да не содржи влага поголема од 5 %.
5. Да не ја губи механичката цврстина при дробење и загревање.

3.2.4.Калцедонит

Калцедонитите се тенки и влакнести материјали, понекогаш порозни и со различни бои. Нивната примена во металургијата не е толку значајна како онаа на кварцот и кварцитот, поради ниската содржина на SiO_2 , која изнесува околу 95 %, што ја ограничува нивната употреба во производството на феросилициум.

3.2.5.Железо

Во зависност од локацијата на фабриката, најчесто се користат висококвалитетни железни руди или железни отпадоци како извор на железна суровина. Во индустријализираните земји, обично се користат претходно исчистени и исушени нелегирани железни струготини.

3.3. Редукциони средства

За процесот на производство на феросилициум се користат различни редукциони средства во зависност од специфичните барања. Најчесто се користат: јаглен со ниска содржина на пепел, металуршки кокс, високотемпературен кокс од јаглен, брикети од јаглен, петрол кокс или дрвени парчиња. При пресметките на потребната количина јаглерод како редукционен агент, треба да се има предвид и количината на јаглерод што се внесува преку работата на Седерберговите електроди, која може да изнесува од 10 до 15 % од вкупната потребна количина. Јагленот што се користи како редукционен агент има големина од 10 до 20 mm, но во последно време се користи и јаглен со големина од 2 до 20 mm.

3.3.1. Јаглен

Дрвениот јаглен е одличен редукционен агент, со многу мала содржина на пепел (1 – 2 %). Тој има висока реактивност и значителен електричен отпор. Вообичаениот состав на дрвениот јаглен е: влага 13 %, испарливи компоненти 18 %, 68 % јаглерод и 1 % пепел. Сепак, поради високата цена, дрвениот јаглен се користи во производство на легури со висок процент на силициум и силициум метал.

3.3.2. Петрол кокс

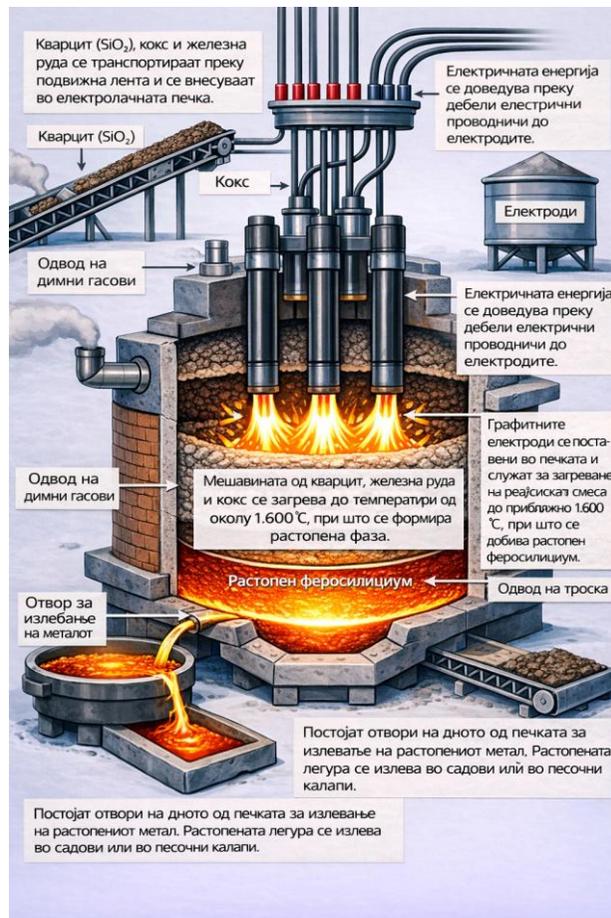
Петрол коксот е, исто така, одличен за редукција кој содржи многу мала количина на пепел (помалку од 1 до 2 %) и испарливи компоненти. Тој има висока порозност и реактивност, но поради неговата висока цена се користи исклучиво за производство на метален силициум и феросилициум.

3.3.3. Металуршки кокс

За редукција во производството на феросилициум се користи и металуршки кокс со големина на орев. Тој е нуспроизвод при производството на кокс и содржи значително поголема количина на пепел и има висок и променлив процент на влага.

3.4. Видови печки за производство на феросилициум

Феросилициумот се произведува во едно или трифазни електролизни печки, најчесто со моќност од 10 до 70 MW, што одговара на годишно производство од 9×10^3 до 60×10^3 тони за една печка, како што е прикажано на слика 3.2. На истата слика е прикажана печка за производство на феросилициум. Со неколку исклучоци, производството на феросилициум најчесто се изведува во отворени печки. Овој начин на производство овозможува мешање на горниот дел од печката, со помош на машина специјално изработена за таа цел, што спречува формирање кора и овозможува слободно и непречено излегување на гасовите од печката.



Слика 3.2. Електрична печка за производство на феросилициум

Повеќето печки што се користат за производство на феросилициум се трифазни и работат со самоформирачки континуирани електроди.

Во поново време се користат и печки кои ротираат околу својата оска. Затворените печки мора да бидат така конструирани да можат да ротираат. На овој начин се избегнува синтерувањето на троска, поради неможноста за нејзино мешање со помош на машината за мешање. Затворените печки работат со поголема ефикасност (поевтино), бидејќи јаглерод монооксидот што се создава може да се искористи. Меѓутоа, потребна е значително посложена конструкција на печката: ротирање на огниште на печката и интензивно собирање и отстранување на излезните гасови.

Практично е докажано дека при работа со печки што ротираат околу својата оска се намалува потрошувачката на електрична енергија за 3 до 4 %, се зголемува продуктивноста, се штеди суровината и драстично се намалува потребата од интервенции на горниот дел од печката. За успешно водење на процесот во печките од затворен тип од примарно значење е физичката состојба на шраката што се внесува во печката. Материјалот што се шаржира треба да има постојана влажност, постојана гранулација и постојано количество на штетни примеси. Огништето и долниот дел од сидовите на печката се изсидани со јаглени блокови, додека горниот дел од сидовите е изсидан со огноотпорни тули. Поради големата флуидност на металот, графитните блокови се поставуваат на растојание од 40 до 50 mm помеѓу нив. Потоа, празниот простор се пополнува и се набива со огноотпорна маса.

Откако ќе се изгради печката, на почетокот се шарира со материјал за производство на 45 % феросилициум. По завршувањето на шаржирањето, започнува процесот на постепено зголемување на снагата и напонот на печката, што доведува до топење на материјалот. Во нормални услови, производството на печката се воспоставува по период од 2 до 2,5 дена од завршувањето на шарирањето. Во процесот на производство на феросилициум се генерира мало количество на ситни отпадоци. Овие отпадоци се

изливаат заедно со металот низ истиот отвор, што претставува стандардна пракса во индустриските методи за производство на овој тип легура.

3.4.1.Отворени и затворени печки

Затворените печки мора да бидат така конструирани што ќе овозможат ротирање на садот на печката. На овој начин се избегнува синтерување на смесата поради неможноста за нејзино мешање со машината за мешање. Затворените печки работат со поголема ефикасност и пониски трошоци, бидејќи јаглерод монооксидот што се создава може да се искористи како енергија. Сепак, нивната конструкција е многу покомплексна и бара дополнителни механизми за ротирање на огништето и отстранување на излезните гасови.

Практично е докажано дека при работа со печки што ротираат околу својата оска се намалува потрошувачката на електрична енергија за 3 – 4 %, се зголемува продуктивноста, се штеди суровината и значително се намалува потребата од контрола на горниот дел од печката.

3.4.2. Контрола на процесот

За успешно водење на процесот во затворените печки од примарна важност е физичката состојба на материјалите што се внесуваат внатре.

Материјалот што се користи треба да има:

- Константна влажност
- Константна гранулација
- Константна количина на штетни примеси

Огништето и долниот дел од сидовите на печката се обложени со јаглени блокови, додека горниот дел од сидовите е изграден од огноотпорни тули.

Поради големата флуидност на металот, графитните блокови се редат на растојание од 40 до 50 mm помеѓу нив. Потоа, празниот простор се исполнува и се набива со огноотпорна маса за да се спречи истекување на стопениот метал.

Откако ќе се изгради печката, првично се полни со материјал за производство на 45 % феросилициум.

Откако ќе заврши полнењето на печката со материјал се започнува со постепено зголемување на снагата и напонот на печката, додека материјалот не се стопи.

Нормалното производство на печката се воспоставува од 2 до 2,5 дена од почетокот на процесот. Во процесот на производство на феросилициум се создава многу мала количина на троска. Оваа троска се излева заедно со металот низ истиот отвор.

3.4.3. Производство на феросилициум во електролачна печка

На слика 3.2 е прикажана електрична печка која се користи за производство на феросилициум. Овој процес се одвива во неколку фази, започнувајќи од подготовката и полнењето на печката со потребните суровини, па сè до добивање на конечниот метален производ. По зидањето и целосната подготовка на печката, почетното полнење (*шаржирање*) се врши со материјали предвидени за производство на 45 % феросилициум. Главните компоненти во оваа почетна фаза се кварц (SiO_2), железна руда или челичен отпад (како извор на железо), и редукциски агенси, како кокс, јаглен или дрвен јаглен. По завршувањето на полнењето се започнува со постепено зголемување на електричната моќност и напонот на печката. Ова овозможува контролирано загревање и топење на материјалите, што е од суштинско значење за правилно одвивање на хемиските реакции. Постигнувањето на стабилно производство трае приближно 2 – 2,5 дена од моментот на почетното полнење. Во текот на процесот на производство на феросилициум се создава релативно мала количина на шлака (троска). Оваа троска се испушта заедно со стопениот метал низ истиот отвор за истекување. Соодветната

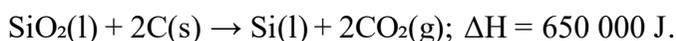
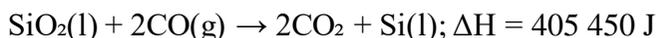
контрола на процесот овозможува оптимално одвојување на троската од металниот дел и подобрување на чистотата на добиениот феросилициум. Клучни фактори во производствениот процес:

1. Контрола на температурата – Температурите во електричната печка надминуваат 2000 °C, што е неопходно за редукција на силициум диоксидот (SiO_2) и негово сврзување со железото.
2. Енергетска ефикасност – Процесот бара големи количини електрична енергија, па затоа е важно оптимално управување со напонот и моќноста за да се намалат трошоците.
3. Квалитет на суровините – Чистотата на суровините директно влијае врз составот на финалниот производ, како и врз количината на создадена троска.
4. Методи на ладење и лиење – Добиениот стопен феросилициум може да се излева во калапи или на ладење со вода, во зависност од потребите на индустриската примена.

Овој процес е клучен во металуршката индустрија, бидејќи феросилициумот се користи како важен адитив во производството на челик и леано железо, каде што помага при десулфуризација и подобрување на механичките својства на крајните легури.

3.5. Физичко-хемиски основи на процесот

Процесот на редукција на силициумот од силициум-диоксидот се одвива преку интеракција со цврст јаглерод, при што се одвиваат следните реакции:



Рамнотежната константа за збирната реакција може да се изрази во следнава форма:

$$K = (p_{\text{CO}}^2 * a_{\text{Si}}) / (a_{\text{C}}^2 * a_{\text{SiO}_2}).$$

Во случај на чисти реагенси, активностите на силициум-диоксидот (a_{SiO_2}) и јаглеродот (a_{C}) во нивната слободна состојба се приближно еднакви на единица, што го сведува изразот на:

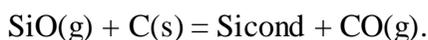
$$K = p_{\text{CO}}^2 * a_{\text{Si}}.$$

Оттука, јасно е дека реакцијата на редукција на силициумот е суштински управувана од парцијалниот притисок на јаглерод монооксидот. При индустриското производство на феросилициум во електролачни печки, притисокот во горниот дел од печката вообичаено е приближно еднаков на атмосферскиот. Парцијалниот притисок на јаглерод монооксидот во редукциската зона е малку повисок од атмосферскиот. Важно е да се напомене дека при константни вредности на p_{CO}^2 рамнотежната константа за феросилициум со 45 % Fe-Si е пониска во однос на онаа за 75 % Fe-Si. Ова јасно покажува дека за производство на 45 % Fe-Si е потребна значително пониска температура. Во процесот на топење на феросилициумот железото има способност да го раствора редуцираниот силициум, со што го извлекува од реакционата зона. Ова овозможува реакцијата да се одвива во насока од лево кон десно, односно кон зголемено формирање силициум.

- *Механизам на редукција на силициум-диоксидот*

Иако збирната реакција ја сумира целокупната трансформација, механизмот на редукција на силициум-диоксидот е посложен и вклучува повеќе меѓуфази и интермедиарни соединенија. Во процесот на топење, можно е формирање на силициум моноксид (SiO) и силициум карбид (SiC), како нестабилни меѓупроизводи.

При високотемпературната редукција, што е типично за процесот на топење на феросилициумот, редукцијата на SiO₂ до метален силициум, во услови на атмосферски притисок, најверојатно се одвива во два последователни чекори:



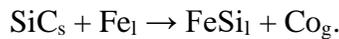
Од ова произлегува дека клучниот редукциски агенс во последната фаза на редукцијата е цврстиот јаглерод, кој ја спроведува конечната редукција на силициум диоксидот.

Овој сложен механизам укажува на значајната улога на гасовитите фази и меѓупроизводите во целокупниот процес, како и на критичната зависност од термодинамичките и кинетичките фактори што го регулираат производството на феросилициум. Примероците на материјалот извадени од долните делови на печката покажуваат значително поголема содржина на силициум карбид. Според истражувањата на П.В. Гелд, формирањето на SiC може да се одвива исклучиво во специфични кинетички услови, односно при зголемена мобилност на атомите. Ваквите услови се постигнуваат само на температури повисоки од 1700 °C. Од друга страна, хипотетичката реакција:

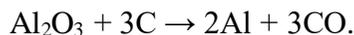


не може да се смета за веројатна во индустриски услови.

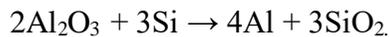
Во согласност со ова, силициум карбидот се формира како меѓупродукт во процесот. Доколку во троска се присутни цврсти инклузии на силициум карбид, тие можат дополнително да ја намалат ограничената флуидност на стопената троска, што негативно влијае врз ефективността на процесот на производство. Во производствениот процес на феросилициум не се забележува зголемување на количината на карборундумот во печката. Оваа појава се објаснува со влијанието на одредени метали и нивните оксиди при специфични температурни услови. Всушност, формирањето на силициум карбидот е инхибирано од страна на железото преку следната реакција:



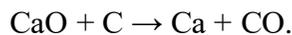
При високи температури и во присуство на стопена фаза богата со железо и силициум, алуминиумот и калциумот, доколку се присутни во шаржата, се редуцираат со посредство на јаглеродот и силициумот според следните реакции:



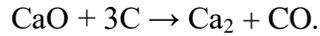
Оваа реакција е возможна само во присуство на елементи кои можат ефикасно да го раствораат алуминиумот. Такви метали се железото и силициумот. Важно е да се нагласи дека при зголемена концентрација на силициум, редуцијата на алуминиумот може да се одвива и според алтернативната реакција:



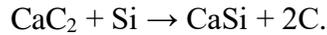
Редуцијата на CaO со јаглерод, во присуство на растворувач на калциум, како што се силициумот или железото, се одвива во согласност со следната реакција:



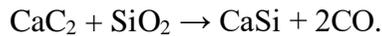
Дополнително, во текот на редуцијата на CaO со јаглерод може да се формира и калциум карбид (CaC_2), како меѓупродукт според следната реакција:



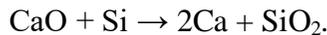
Иако оваа реакција има повисока веројатност за одвивање во споредба со претходната, нејзиното индустриско значење е релативно мало. Во присуство на силициум, доаѓа до разложување на CaC_2 според следната реакција:



Многу поверојатна е реакцијата:



Доколку во шаржата постои значителен вишок на силициум, можно е да се одвива и следната реакција:



Реакциите на редукција на алуминиумот и калциумот започнуваат да се одвиваат на високи температури, но процесот е значително забавен поради термодинамичките ограничувања, што доведува до нивна непотполност.

Индустрискиот феросилициум може да содржи до 2 % Al и до 1,5 % Ca, во зависност од условите на производство. Редукцијата на железото содржано во шаржата се одвива според следните реакции:



Теоретски, првата реакција започнува на температура од 712 °C, што имплицира дека редукцијата на железните оксиди при температури на топење на феросилициумот е целосна и завршена пред крајната фаза на процесот.

За време на редукцијата, значителна количина на фосфор и пепел содржани во шаржата преминуваат во степениот метал, додека сулфурот испарува во форма на SiS_2 .

Од извршените пресметки за материјалниот и топлотниот биланс на феросилициумот се добива следната приближна дистрибуција на елементите во крајните производи на процесот.

	Si	Fe	Al	P	S
<i>Легура</i>	95,73	98,92	69,0	66,64	2,32
<i>Троска</i>	1,52	0,35	31,0	3,66	3,18
<i>Отпадоци</i>	2,75	0,73	30,2	94,5	

При обработката на богати кварцити, процесот на топење се одвива со формирање релативно мали количества на троска, што претставува околу 2 – 6 % од вкупната маса на легурата. Хемискиот состав на троската е сложен и вклучува различни оксиди и соединенија кои се присутни како во суровините, така и во редуценсите што се користат во процесот. Главните компоненти на троската се алуминиум оксид (Al_2O_3), калциум оксид (CaO) и магнезиум (Mg), кој се наоѓа и во самите кварцити, како и во коксот што се употребува во процесот на редукција. Типичниот хемиски состав на троската може да се движи во следните граници: 35 – 39 % Al_2O_3 , 22 – 26 % SiO_2 , 9 – 18 % CaO , 7 – 13 % BaO , 1 – 3 % MgO , 7 – 14 % SiC и 0,2 – 2 FeO . Оваа разновидност во составот влијае врз својствата на троската, вклучително и нејзината точка на топење, која обично се движи во опсег од 1650 до 1700 °C. Во индустриската пракса за да се минимизира создавањето поголеми количества троска и да се подобри ефикасноста на процесот, се препорачува употреба на високочисти кварцити, како и редуценси со низок процент на пепел. Со тоа се избегнува внесување дополнителни нечистотии во системот, што може да влијае врз квалитетот на крајниот производ и да доведе до зголемени загуби при процесирањето.

3.6. Технологија на производство на Fe-Si

Материјалот што се дозира, претходно подготвен како што веќе беше објаснето, мора да биде складиран во специјално изградени бункери наменети за таа цел. Пред внесување во печката, материјалот се мери и се меша во прецизно пресметани соодноси за да се обезбеди хомогеност на смесата и оптимални термохемиски реакции во процесот на топење. При користење помали дози на материјал се овозможува еднакво количество на материјал дозирање во печката, што резултира со стабилност на процесот и подобар квалитет на добиениот феросилициум. Во следната табела е прикажан типичниот состав на дозата за производство на 45 % и 75 % феросилициум:

Состав на шаржа	45 % FeSi	75 % FeSi
Кварцит	300 kg	300 kg
Остатоци од кокс	141 kg	144 kg
Железни струготини	170 kg	38 kg

Најчесто, масата за единица доза се пресметува врз основа на 300 kg кварцит. Печките со отворен тип се дозираат со специјални машини за дозирање, при што е од суштинско значење материјалот да биде рамномерно распореден околу електродите во форма на конус со дијаметар двојно поголем од дијаметарот на електродите. За печки со моќност од 10 MW, електродите при производство на 45 % феросилициум треба да бидат вронети од 0,8 до 1,2 m, додека при производство на 75 % феросилициум, потребното вронување изнесува од 1,0 до 1,4 m. Дозирањето на материјалот во конусна форма околу електродите е од суштинско значење за спречување на загубите на топлина и силициум (во форма на SiO), како и за зачувување на топлината под електродите. Гасовите што се

создаваат како резултат на хемиските реакции во зоната на реакција имаат тенденција да се издигнуваат нагоре долж површината на електродите. Оваа појава може да се минимизира ако слојот на материјалот е доволно дебел, што овозможува ефикасна изолација. Доколку конусот на дозата е поширок, активната зона се зголемува, а смесата полесно се спушта надолу, што придонесува за повисока продуктивност на печката. Длабочината на електродите е од критично значење и се определува преку падот на напонот меѓу електродите, како и преку големината на електричната струја и електричната отпорност на материјалот. Во индустриската пракса, често оваа длабочина се регулира преку контролирање на електричниот отпор на печката. Во нормални работни услови, под електродите се создава електричен лак кој го генерира поголемиот дел од потребната топлина. Со оглед на тоа што јаглеродот и железните струготини се спроводливи, на одредени точки струјата може да се прошири и до горните слоеви на шаржата. Кога електродите се вронети подлабоко, тогаш произведената топлина е поконцентрирана и нејзиното искористување е поефикасно. Дополнително, температурата на површината на шаржата е пониска, што го намалува ризикот од нејзино спекување. Доколку шаржата е соодветно распоредена и растоварена, гасовите ќе се ослободуваат рамномерно. Меѓутоа, ако шаржата е распоредена во тенок слој, тогаш постои зголемен ризик од загуба на силициум и силициум оксид. Отпорноста на печката се контролира преку зголемување или намалување на спроводливоста на смесата, што се постигнува преку промена на составот или гранулацијата на употребените материјали. Со зголемување на количината на јаглерод се зголемува и спроводливоста на шаржата, исто како и со зголемување на гранулацијата на коксот. Зголемувањето на електродниот круг води кон зголемување на електричниот отпор на печката, што, пак, влијае на ефикасноста на процесот. Во просторот под секоја електрода, каде што се одвива редукацијата на силициумот, се формира течна зона во облик на сад, познат како електроден лонец. Со други зборови, на врвовите на електродите се создава зона со висока температура. Формирањето на лонецот е резултат на нееднаквото загревање на

материјалот и различните брзини на топење во различните делови од печката.

Шаржата околу електродите се топи, додека материјалот кој е подалеку останува во форма на паста или полусинтеруван материјал, формирајќи ги сидовите на електродниот лонец. Во горниот дел на лонецот дозата е поладна и синтерувана, создавајќи покрив над течната зона. Сидовите и покривот на лонецот се топат континуирано и се обновуваат со нови количества на материјал. Кога печката работи при повисоки температури, долните делови на лонците се спојуваат, формирајќи заедничка течна када. Во одредени временски интервали е потребно мешање на горниот дел од дозата за да се овозможи подеднаква распределба на гасовите и да се спречи синтерувањето и формирањето прегреани точки.



Слика 3.3. Вертикален пресек на печка за производство на Fe-Si

Најголем дел од проблемите што се јавуваат како последица на нееднаквата распределба на гасовите на излезот од печката може да се минимизираат со примена на печка што има способност да ротира околу својата оска. Оваа ротација овозможува подеднакво

распределување на материјалите и поефикасна експлоатација на топлинската енергија, што придонесува за подобра регулација на технолошкиот процес. Доколку соодносот на компонентите во шаржата не е соодветно балансиран или доколку е направена грешка во дозирањето, тогаш технолошкото водење на печката станува неконзистентно и склоно кон отстапувања.

Овие проблеми може да се систематизираат во следните категории:

1. Недостаток на редуценс во шаржата

- Нестабилност во позиционирањето на електродите, што доведува до флукуации на влезната електрична енергија.
- Одвојување на поголеми фрагменти кварц кои паѓаат во течниот метал, што резултира со намалување на течниот дел (лонцот).
- Појава на синтерирање на материјалот во горните слоеви на печката, што доведува до нерамномерно согорување и појава на прегреани гасови.
- Зголемен притисок во печката, кој доведува до невообичаена емисија на гасови низ отворите за излевање на металот.
- Гасовите што излегуваат добиваат бела боја како резултат на согорувањето на силициумот, што укажува на неефикасен процес на редукција.
- Појава на вискозна згура што излегува преку отворите за излевање, што може да доведе до нивно запушување.

За да се коригираат овие аномалии, потребно е да се додаде соодветна количина редуценс во шаржата, да се зголеми потрошувачката на кокс и да се активира процесот на механичко мешање на материјалите во горниот дел од печката. Дополнително,

може да се внесе железна струготина заедно со ситен кокс на местата каде што се забележува синтерирање на материјалот.

При производство на кристален силициум недостатокот на редуценс предизвикува:

- Зголемена потрошувачка на електроди,
- Појава на поголеми количини бел гас,
- Излегување на гас од отворите за излевање поради висок притисок,
- Нестабилност на влезната електрична енергија.

Овие абнормалности се елиминираат со зголемување на количината на редуценс. Доколку нередуциран силициум оксид излегува низ отворите за излевање и го оневозможува процесот, неопходно е да се отстрани со помош на железни шипки. Пред отстранувањето, кварцот што го запушува отворот треба да се загрее со електричен уред за излевање.

2. Вишок на редуценс во шаржата

- **Високопозиционирани електроди,**
- Нагло зголемување на притисокот под електродите,
- Намалување на течниот дел (лонцот) на електродите,
- Бучна работа на електричните лакови,
- Колапс на материјалот околу електродите,
- Стабилна влезна моќност на електродите,
- Недостаток на троска, што доведува до несоодветно формирање на стопената легура,

- Ладен метален производ, што укажува на недоволно развиена редуција.

Одржувањето на печката со прекумерен редуценс може да доведе до формирање кора од згура на површината, што значително ја намалува продуктивноста. Вишокот редуценс може лесно да се открие преку анализата на работните параметри. За да се подобри работата на печката во вакви услови, потребно е да се намали количината на редуценс додадена во шаржата, како и да се внесат една или две шаржи без редуценс. Забрането е да се додава чист кварц или мешавина што содржи помалку од 100 kg ситен кокс во една порција. Истовремено, треба да се активираат сите оперативни механизми во горниот дел на печката. При долготрајна работа со прекумерен редуценс, при производството на феросилициум може да дојде до создавање карбурундум, кој мора веднаш да се отстрани. За целосно отстранување материјалот околу електродите треба да се топи околу 30 минути, по што карбурундумот се вади со железни шипки. Доколку оваа операција не успее, карбурундумот треба механички да се искрши и да се отстрани во форма на фрагменти.

3. Работа со ниско вронети електроди

- Интензивни пламени околу електродите,
- Намалување на обемот на течниот метал под електродите,
- Колапс на материјалот околу електродите,
- Отсуство на згура, што укажува на недоволна редуција,
- Легурата што се добива е со несоодветна температура.

Во вакви случаи, електродите треба веднаш да се спуштат и продолжат.

4. Работа со високопозиционирани електроди

- Значителна загуба на електрична енергија,

- Доколку електродите се длабоко вронети во згурата, се намалува ефикасноста на електричниот лак,
- Намалено топење на материјалите и зголемени загуби на електрична енергија.

Соодветната контрола на работните параметри и навременото приспособување на процесните варијабли се клучни за оптимално функционирање на печката и одржување на квалитетот на производот. Освен тоа, работата со високопозиционирани електроди обично предизвикува формирање кора на површината на печката. Во такви случаи, спуштањето на електродите треба да биде забавено за да се овозможи корекција на ситуацијата.

Во сите случаи кога се јавуваат проблеми со печката, неопходно е да се изврши проверка на следниве фактори:

1. Големината на зрното на суровината и нејзината усогласеност со стандардите, бидејќи неправилната големина на зрното може да доведе до нерамномерна реакција и недоволна ефикасност во процесот на топење.

2. Прецизноста на опремата за вагање и правилното дозирање на шаржата, што има директно влијание врз контрола на процесот и одржување на оптимални услови за функционирање на печката.

3. Проверка на тежината на редуценсот и неговиот процент на влага, со оглед на тоа дека високата влажност на материјалот може да доведе до несоодветни реакции и да го наруши балансот на процесот.

Освен тоа, операторот треба да посвети поголемо внимание и интензивно да работи на горниот дел на печката, бидејќи проблемите обично настануваат поради недоволна, задоцнета или неправилна работа со тој дел од печката. Поточно, соодносот и квалитетот на суровината треба да бидат во согласност со барањата за нормално функционирање на печката, бидејќи неправилниот избор на

суровина може да предизвика нееднаква температура и лоша ефективност на процесот на топење.

3.6.1. Пробод и излевање

Прободот на печката се извршува периодично, обично 12 – 15 пати дневно, во согласност со предвидената шема. При работа со помал број на прободи, може да се јави прегревање на металот, што резултира со значителни загуби на топлина преку излевањето на металот. Спротивно на ова, при работа со поголем број на прободи, можат да се зголемат загубите на металот, поради неговото залепување за сидовите на собирните лонци. Во нормални услови прободот се изведува со железна шипка. Во случаи кога овој метод не е ефективен, се преминува на пробивање со електричен лак. Лакот се создава помеѓу конусот на отворот и железната шипка, која е поврзана со електродата на електричниот апарат за вршење на прободот. Металот на почетокот излегува надвор од отворот со посилен млаз, но со тек на време, поради интензивно нагрзување на отворот, доаѓа до зголемување на млазот. Времето за излевање при нормално работење на печката е околу 15 минути. Во услови на стандардно работење на печката, при секое излевање се произведува околу 30 kg отпад на тон излеан метал. Акумулирањето поголема количина на отпад во печката може да доведе до залепување на отворот со отпад и да го наруши нормалното работење на системот. По излевањето на металот се извршува чистење на отворот од заостанатиот отпад или други нечистотии, по што се пристапува кон негово затворање. Затворањето на отворот се изведува со набивање на претходно подготвена маса материјал за оваа намена. Феросилициумот се излева директно во калапи (калапите се наоѓаат на машина за лиење која се поставува под отворот) или во лонци. Додека металниот силициум, најчесто, се излева на машина, односно во калапи монтирани на кружна подвижна трака поставена под отворот за излевање. Калапите за излевање на феросилициум можат да бидат изработени од лиено или заварено железо и обложени со огноотпорен материјал. Легурата најпрвин се излева во лонец, а потоа се прелива во калапите. Овој метод на работа овозможува добивање чист производ без потреба од дополнителна обработка и

без исклучување на дробењето. Кога е потребно да се произведе гранулиран феросилициум, тој се гранулира во инсталации специјално дизајнирани за оваа намена. Инсталацијата треба да биде обезбедена со простор во кој ќе се прифати металниот млаз при истурањето на лонецот, како и распрскувач со воден прскач, кој го гранулира и лади металот истовремено. Гранулираниот метал се собира во корпи и од тие корпи се префрла во перфорирани садови за одвојување на водата. Потоа, тој се собира, се суши и се пакува. За да се намали сегрегацијата која се јавува при леењето, 75 % од феросилициумот се излева во калап со дебелина не поголема од 100 mm и агол од 45°. Ако феросилициумот се лади бавно (помалку од 10 °C/min), тогаш се јавува значајна сегрегација помеѓу силициумот и алуминиумот. Понатаму, содржината на јаглород во горниот дел од калапот е поголема за 12 – 17 % од долниот дел, додека содржината на алуминиум е поголема во долниот дел на ингот. Брзо ладење (повеќе од 60 °C/min) ја намалува сегрегацијата на силициумот до 2 %, а содржината на алуминиум се намалува на нула, додека во долниот дел на калапот се намалува на 2 %. Како резултат на ова, се намалува и дезинтеграцијата на феросилициумот.

3.6.2. Контрола на производството

Квалитетот на феросилициумот се проверува преку анализа на содржината на силициумот по процесот на леење на легурата. При индустриското производство на феросилициум, јаглородот присутен во легурата се наоѓа во форма на fino диспергирани инклузии на силициум карбид. Поради разликата во густината помеѓу силициум карбидот ($3,2 \text{ g.cm}^{-3}$) и легурата, постои можност за негова подолгорочна редукција ако легурата остане во лонецот во текот на производствениот процес, при што содржината на јаглород може да се намали од 0,08 до 0,1 % на 0,02 – 0,03 %. Меѓутоа, оваа редукција може да доведе и до зголемена загуба на металот поради неговото залепување за сидовите на лонецот, што претставува значаен технолошки предизвик. Контролата на процесот може да се врши и преку електрични мерни инструменти, кои овозможуваат следење на симптомите во горниот дел од печката, како и преку анализа на количеството, физичката состојба и составот на троската која се

излива заедно со легурата. Во индустријата за производство на челик најчесто се користи чист феросилициум или феросилициум со многу мала содржина на алуминиум и калциум. Концентрацијата на овие елементи може да се намали ако се користат кварцит со пониска содржина на овие елементи и кокс чија пепел има пониска содржина на алуминиум и калциум. За намалување на содржината на алуминиум во легурата во лонецот се вдувува воздух или се третира со троска. Еден од методите за намалување на содржината на алуминиум од 1 до 2 % на 1,2 – 0,8 % е додавањето песок, железна руда, варовник и флуорспар. Дополнително, алуминиумот може да се отстрани од феросилициумот ако се третира во лонец со додавање на специјално изработена магнезиумско-силициумска троска, мала количина на железна руда и флуорспар, како и со вдување воздух. Времето на вдување воздух обично трае од 20 до 25 минути.

Одредени видови феросилициум, ако се складираат на влажни места, можат да преминат во форма на прашок, при што се ослободуваат водород и одредени токсични соединенија, составени од арсен и фосфор. Еден од можните фактори кој може да се предизвика со овој несакан процес е истовремено присуство на фосфор и алуминиум во феросилициумот. Феросилициумот со содржина на силициум од 50 до 60 % е особено подложен на декомпозиција и вообичаено вакви легури со оваа содржина на силициум се забранети за производство. Во текот на процесот на стврднување на легурата, нечистотиите присутни во феросилициумот (алуминиум, калциум, фосфор, арсен) се концентрираат во централниот дел на ингот и последни се стврднуваат. Полесно топливите соединенија на фосфор и арсен со алуминиум и калциум се локализираат по границите, а за време на складирањето можат да реагираат со влагата во атмосферата, формирајќи токсичен водороден арсенид и водороден фосфид. За превенција на овие несакани последици се применуваат следниве мерки: леење во масивни калапи за да се осигура брзо ладење или брза солидфикација, леење во инготи со помал попречен пресек или користење материјали со пониска содржина на фосфор и алуминиум оксид.

3.7. Примена на Fe-Si

Приближно 75 % од произведениот феросилициум се користи во индустријата за производство на челик. Се смета дека од 3 до 3,5 kg FeSi75 се доволни за производство на еден тон челик. За добивање на скоро сите видови челик, силициумот се додава како деоксиданс и легиран елемент. Силициумот го врзува кислородот, кој е растворен во течниот челик, и го доведува до дозволени концентрации. За да се зголеми овој ефект, кислородот најчесто се додава заедно со другите деоксиданси, како што се: алуминиум, калциум и манган. Силициумот кој не се искористил како деоксиданс се раствора како легиран елемент, при што ја зголемува цврстината и добивката на челикот. Вообичаените конструкциски челици содржат од 0,2 до 0,4 % силициум. Многу повисоко легирани се челиците кои се употребуваат за производство на инструменти. Присуството на силициумот во овие челици ја зголемува нивната тврдина и отпорност на абеење. Челиците што се употребуваат за ковање содржат силициум за создавање услови за подобро темперирање. Челиците легирани со поголем процент на силициум се користат за изработка на алат. Поголемата концентрација на силициум ја зголемува тврдината и отпорноста на абеење на произведените алати. Силициумот, исто така, се додава и за подобрување на особините на темперирањето кај челикот кој се обработува на топло. Челиците за трансформатори и електрични уреди содржат до 4,5 % силициум. Бидејќи магнетните својства на челикот зависат од присуството на нечистотии во него, најчесто се користи високочист феросилициум со драстично намалено присуство на алуминиум, јаглерод и титан. Ливниците користат околу 25 % од вкупното светско производство на феросилициум. За зголемување на цврстината и подобрување на преципитацијата, најчесто во лееното железо се додава од 2 до 3 % силициум. Легурите на феросилициум, исто така, се употребуваат како носечки легури на метали, како што се: бариумот, странициумот, калциумот и титанот. Вообичаено, на овие легури им се додава околу 2 – 4 % феросилициум. Феросилициумот, исто така, се користи и како

предлегура за производство на FeSiMg. Магнезиумот овозможува создавање графит при производството на јаглеродно железо.

3.8. Прашања и одговори

1) Општо за феросилициум и значење

1. Што е феросилициум?

Феросилициум е легура на железо (Fe) и силициум (Si) со содржина на силициум приближно 8 – 95 %.

2. Зошто феросилициумот е важен во металургијата?

Затоа што е клучен додаток во производството на челик и леано железо, каде ја подобрува контролата на хемискиот состав и својствата на материјалот.

3. Кои се главните функции на феросилициумот во челичната индустрија?

Главна се две функции:

- деоксиданс (го врзува кислородот и спречува непожелни оксиди),
- легирачки елемент (ја зголемува цврстината, отпорноста на оксидација и др.).

4. Како силициумот влијае на својствата на челикот?

Со 1,3 – 2% Si се зголемува цврстината, јачината, отпорноста на свиткување и оксидација, но се намалува еластичноста.

5. Зошто производството на феросилициум е енергетски интензивно?

Бидејќи редукцијата на SiO_2 и железните оксиди бара многу високи температури (често >2000 °C) и голема електрична моќност.

2) Физичко-хемиски својства

6. Кои се основните физички својства на силициумот?

Сив металоид, $\rho \approx 2,37$ g/cm³, Ттопење ≈ 1414 °C, Твриење ≈ 2287 °C, полупроводник.

7. Во каква кристална структура кристализира

силициумот?

Во дијамантска (*diamond cubic*) структура, слично на дијамантот и германиумот.

8. Во каква форма се наоѓа силициумот во природата?

Не се јавува елементарно, туку најчесто како оксиди и силикати (SiO_2 , силикати).

9. Што е SiO_2 и кои се негови модификации?

Силициум диоксид (Ттопење $\sim 1710^\circ\text{C}$) може да биде: кварц, тридимит, кристобалит, силициумово стакло.

10. Кое соединение го формираат силициумот и јаглеродот на високи температури?

Силициум карбид (SiC , карборундум) со многу висока Ттопење ($\sim 2700^\circ\text{C}$).

11. Што е опсегот на Si во феросилициум легурите?

Приближно 8 – 95 % Si; над 95 % Si се смета како метален силициум.

12. Кои комерцијални типови се најважни?

Најважни се FeSi75 (најексплоатиран) и FeSi45 (исто така, широко произведуван).

13. Како се менува густината со зголемување на Si во Fe-Si легурите?

Се намалува густината со зголемување на Si (на пример, FeSi75 има значително пониска густина од FeSi10).

3) Суровини за производство**14. Кои се главните суровини за производство на Fe-Si?**

- кварц/кварцит (SiO_2)
- железна руда или челичен отпад
- редукциони средства (јаглен, кокс, дрвен јаглен,

петрол кокс)

- топители (варовник, доломит) за контрола на троска/реакции.

15. Зошто е важна чистотата на кварцот/кварцитот?

Бидејќи примесите (Al_2O_3 , CaO , MgO , P_2O_5) влијаат на:

- составот и количината на троската
- квалитетот на легурата (Al , Ca , P во металот)
- точката на топење и флуидност на троската.

16. Кои барања треба да ги исполнува кварцот за FeSi45–FeSi90?

Типично $>98\%$ чистота, контролиран состав и минимални штетни примеси; потребна е и соодветна гранулација (без премногу ситни честички).

17. Кои барања се наведуваат за кварцит?

На пр., $97 - 98\%$ SiO_2 , ниски нечистотии, $\text{P}_2\text{O}_5 < 0,02\%$, влага $< 5\%$, добра механичка цврстина при дробење/загревање.

18. Зошто се отстрануваат ситните честички од суровината?

За да се овозможи слободен проток на гасови и да се избегне затнување/нестабилна работа на печката.

4) Редукциони средства

19. Кои редукциони средства најчесто се користат?

Јаглен со низок пепел, металуршки кокс, високотемпературен кокс, петрол кокс, дрвен јаглен, брикети.

20. Зошто дрвениот јаглен е „одличен“ редуценс?

Има малку пепел ($1 - 2\%$), висока реактивност и повисок електричен отпор, но е поскап.

21. За што најчесто се користи петрол кокс?

За метален силициум и високосилициумски FeSi, поради висока реактивност и низок пепел, но со повисока цена.

22. Зошто мора да се земе предвид јаглеродот од Седербергови електроди?

Затоа што електродите внесуваат дополнителен јаглерод (приближно 10 – 15 % од потребниот), што влијае на билансот на редукација

5) Видови печки и работа

23. Во какви печки се произведува феросилициум?

Во едно или трифазни електролачни печки, најчесто 10 – 70 MW.

24. Кои печки се најчести во пракса – отворени или затворени?

Најчесто отворени печки, бидејќи овозможуваат мешање горе и полесно ослободување гасови.

25. Која е предноста на затворените печки?

Поголема енергетска ефикасност и можност за искористување на CO како енергетски ресурс (но имаат посложена конструкција и собирање гасови).

26. Зошто ротирачките печки се корисни?

Го намалуваат синтерувањето на смесата, ја подобруваат распределбата и практично може да:

- ја намалат потрошувачка на енергија за 3 – 4 %
- ја зголемат продуктивноста
- ги намалат интервенциите во горниот дел.

27. Кои услови за материјалот се критични кај затворени печки?

Постојана влажност, гранулација и количина на штетни примеси (за стабилна работа и контрола на процесот).

б) Физичко-хемиски основи (реакции и механизам)**28. Која е суштината на процесот на добивање Si од SiO₂?**

Редукција на SiO₂ со јаглерод при високи температури со формирање CO/CO₂ и метален Si.

29. Од што зависи рамнотежата на редукцијата според изразот за K?

Главно од парцијалниот притисок на CO (pCO) и активноста на Si; при чисти реагенси се поедноставува во зависност од p²CO.

30. Зошто за FeSi₄₅ е потребна пониска температура отколку за FeSi₇₅?

Бидејќи термодинамички, при исти услови на pCO, рамнотежата за 45 % FeSi се постигнува на пониски температури отколку за повисокосилициумска легура.

31. Која е улогата на железото во редукцијата?

Железото го раствора редуцираниот Si и го „извлекува“ од реакционата зона, туркајќи ја реакцијата кон формирање Si.

32. Кои меѓупроизводи може да се јават во механизмот?

SiO (гас/пара) и SiC (карборундум) како интермедијарни/меѓупроизводи.

33. На кои температури се фаворизира формирањето на SiC?

Според наведениот опис, формирањето на SiC е веројатно при T > 1700 °C (кинетички услови/мобилност).

34. Зошто не се акумулира карборундум (SiC) во печката?

Бидејќи железото може да го инхибира/разградува SiC преку реакција од тип:

**35. Кои дополнителни редукции може да се случат на високи температури?**

Редукција на Al₂O₃ → Al и CaO → Ca / CaC₂, особено во

присуство на растворувачи (Fe/Si) во стопена фаза.

7) Технологија: шаржирање, електроди, лонец, проблеми

36. Зошто шаржата мора да се мери и да се меша во прецизни соодноси?

За хомогеност, стабилен процес, оптимални реакции и квалитет на феросилициум.

37. Зошто материјалот се распоредува во конус околу електродите?

За да се намалат загубите на топлина и Si (како SiO), да се обезбеди изолација и правилно движење на гасовите.

38. Што е „електроден лонец“?

Течна реакциона зона под електродата (сад-форма) каде се одвива најинтензивна редуција и топење.

39. Како влијае длабочината на вронување на електродите?

Подлабоко вронување → топлината е поконцентрирана, повисока ефикасност, пониска површинска температура на шаржата и помал ризик од спекување.

40. Кои симптоми укажуваат на недостаток на редуценс?

Нестабилност на електроди/моќност, синтерување горе, бела боја на гасови (согорување Si), зголемен притисок, вискозна троска/запушување.

41. Како се коригира недостаток на редуценс?

Со додавање редуценс (кокс/јаглен), активирање мешање, локално внесување железни струготини со ситен кокс на места со синтерување.

42. Кои симптоми укажуваат на вишок редуценс?

Високи електроди, нагло зголемен притисок, намален лонец, бучни лакови, колапс на материјал, слаб развој на троска, „ладен“

метал.

43. Како се коригира вишок редуценс?

Намалување редуценс, 1 – 2 шаржи без редуценс (со правила за минимален ситен кокс), активирање механизми горе; ако се јави SiC се отстранува.

44. Кои проверки се прават при проблеми со печката?

Гранулација на суровината, точност на вагање/дозирање, тежина и влага на редуценсот, и интензивна работа во горниот дел.

8) Пробод, излевање и контрола на производството

45. Колку често се изведува пробод на печката?

Периодично, често 12 – 15 пати дневно (според шемата).

46. Што се случува ако има премал број прободи?

Може да дојде до прегревање на металот и загуби на топлина при излевање.

47. Што се случува ако има премногу прободи?

Може да се зголемат загубите на метал поради лепење на сидови на лонците/собирници.

48. Како се врши пробод ако железна шипка не е доволна?

Со електричен лак (лак меѓу конусот на отворот и шипката поврзана со електричен уред).

49. Кои се опциите за леење на феросилициум?

Директно во калапи (машина за лиење) или во лонци, па прелевање во калапи; може и гранулација со вода.

50. Зошто брзото ладење е важно?

Го намалува сегрегирањето (Si, Al, C) и ја намалува дезинтеграцијата на одредени состави.

51. Како се контролира квалитетот на феросилициумот?

Со анализа на содржината на Si, следење електрични

параметри, и анализа на количина/состав на троска што излегува со металот.

52. Зошто е важна ниска содржина на Al и Ca кај FeSi за челичната индустрија?

Бидејќи нечистотиите влијаат на својствата и магнетните карактеристики (особено за електрични челици/трансформаторски челици).

53. Како се намалува Al во легурата?

Со третмани во лонец (вдувување воздух, третман со троска, додавање песок/руда/варовник/флуорспар или специјална Mg–Si троска + вдувување воздух).

54. Кој е ризикот при складирање на одредени FeSi легури на влажно?

Може да се распаѓаат во прашок и да ослободуваат водород и токсични гасови (арсенид/фосфид) ако има P и Al; легури 50 – 60 % Si се особено подложни.

9) Примена на феросилициум

55. Колкав дел од FeSi се користи во челичната индустрија?

Приближно 75 % од вкупното производство.

56. Колку FeSi75 е потребно за 1 тон челик (приближно)?

Околу 3 – 3,5 kg FeSi75 на 1 тон челик (како ориентир).

57. Каде уште се користи FeSi освен во челик?

Во ливници (леано железо), како носечка легура за Ba, Sr, Ca, Ti и како предлегура (на пр., FeSiMg) за нодуларен графит.

58. Зошто FeSi е важен за трансформаторски и електрични челици?

Бидејќи Si ја подобрува електричната/магнетната функционалност; се бара висока чистота (низок Al, C, Ti).

3.9. Задачи

Задача 1 - Материјален и енергетски биланс за производство на 75% феросилициум (FeSi75)

Наставна задача за студенти по металургија (електролачна печка – ЕАП)

1. Услов на задачата

Да се произведе 1 000 kg феросилициум со состав:

- 75 мас.% Si
- 25 мас.% Fe

Извлекување во метал:

$$\eta(\text{Si}) = 92\%$$

$$\eta(\text{Fe}) = 90\%$$

Суровини:

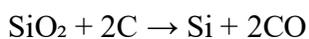
Кварцит: 98% SiO₂, 2% нечистотии

Железна руда: 90% Fe₂O₃, 10% ганг

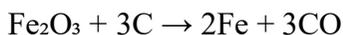
Кокс: 85% C, 10% пепел, 5% влага

2. Хемиски реакции

1) Редукција на силициум диоксид:



2) Редукција на железен(III) оксид:



3. Материјален биланс

Метален производ:

$$m(\text{Si})_{\text{метал}} = 0.75 \times 1000 = 750 \text{ kg}$$

$$m(\text{Fe})_{\text{метал}} = 0.25 \times 1000 = 250 \text{ kg}$$

Потребни маси во шаржа:

$$m(\text{Si})_{\text{шаржа}} = 750 / 0.92 = 815.22 \text{ kg}$$

$$m(\text{Fe})_{\text{шаржа}} = 250 / 0.90 = 277.78 \text{ kg}$$

Масен удел на Si во SiO₂:

$$w(\text{Si}|\text{SiO}_2) = M(\text{Si})/M(\text{SiO}_2) = 28.085 / 60.084 = 0.4673$$

Потребна маса SiO₂:

$$m(\text{SiO}_2) = 815.22 / 0.4673 = 1744.05 \text{ kg}$$

Потребен кварцит (98% SiO₂):

$$m(\text{кварцит}) = 1744.05 / 0.98 = 1779.65 \text{ kg}$$

Масен удел на Fe во Fe₂O₃:

$$w(\text{Fe}|\text{Fe}_2\text{O}_3) = (2 \times 55.845) / 159.687 = 0.6994$$

Потребна маса Fe₂O₃:

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 277.78 / 0.6994 = 397.15 \text{ kg}$$

Потребна маса руда (90% Fe₂O₃):

$$m(\text{руда}) = 397.15 / 0.90 = 441.28 \text{ kg}$$

Стехиометриска потреба од јаглерод:

$$m(\text{C})_{\text{st}} = 786.90 \text{ kg}$$

Со 15% вишок:

$$m(\text{C})_{\text{реално}} = 905.94 \text{ kg}$$

Потребен кокс (85% C):

$$m(\text{кокс}) = 905.94 / 0.85 = 1065.76 \text{ kg}$$

4. Гасовит производ

Вкупно CO од реакции: 1834 kg

H₂O од влага: 53.29 kg

5. Троска (сува)

Нечистоти и пепел:

Троска \approx 361.56 kg (моделска пресметка)

6. Енергетски биланс

Специфична електрична енергија (примерна): 8500 kWh/t

Auxiliaries: 300 kWh/t

$\eta_{tr} = 0.985$

$\eta_{sec} = 0.970$

Енергија до бања:

$E_{el,bath} = 8500 \times 0.985 \times 0.970 = 8092 \text{ kWh/t}$

Вкупна специфична потрошувачка:

$SEC_{totalsite} = 8800 \text{ kWh/t}$

7. Заклучок

Задачата прикажува комплетен поедноставен материјален и енергетски биланс за производство на FeSi75 во електролачна печка, погоден за наставни цели.

Задача 2. - Индустриски пример (наставен): Материјален и топлотен биланс за производство на FeSi75 во ЕАП

Примерот е поедноставен, но со параметри типични за индустриско производство на 75% феросилициум во електролачна печка.

1. Услов (една тура / едно точење)

Производ: 20.0 t FeSi75 (tap-to-tap)

Состав на производ: 75 мас.% Si и 25 мас.% Fe.

Извлекување во метал: $\eta(\text{Si})=0.90$, $\eta(\text{Fe})=0.95$.

Суровини (реален стил): кварцит (99% SiO_2), челичен отпад/скрап ($\approx 99\%$ Fe), кокс (86% фикс. C, 10% пепел, 2% влага, 2% испарливи).

Загуби: Si загуби претежно преку $\text{SiO} \rightarrow \text{SiO}_2$ фуми (силициумска прашина); дел од Si загубите завршува во троска. Дел од CO пост-оксидаира во каналите.

2. Моделски реакции (за пресметка)

Главна редукција: $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$

Пост-оксидација (делумно): $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$

3. Материјален биланс

3.1 Металниот производ

$$m(\text{Si})_{\text{метал}} = 0.75 \cdot 20000 = 15,000 \text{ kg}$$

$$m(\text{Fe})_{\text{метал}} = 0.25 \cdot 20000 = 5,000 \text{ kg}$$

3.2 Потребни маси на елементи во шаржа (поради извлекување)

$$m(\text{Si})_{\text{шаржа}} = 15000/0.90 = 16,667 \text{ kg Si}$$

$$m(\text{Fe})_{\text{шаржа}} = 5000/0.95 = 5,263 \text{ kg Fe}$$

3.3 Кварцит (SiO_2)

$$w(\text{Si}|\text{SiO}_2) = M(\text{Si})/M(\text{SiO}_2) = 28.085/60.084 = 0.4673$$

$m(\text{SiO}_2)_{\text{потребно}} = 16666.7/0.4673 = 35,656 \text{ kg SiO}_2$ (чисто)

Кварцит (99% SiO_2): $m(\text{кварцит}) = 36,016 \text{ kg}$

3.4 Железо (скрап)

Скрап ($\approx 99\%$ Fe): $m(\text{скрап}) = 5,316 \text{ kg}$

3.5 Кокс (редуцент) – стехиометрија + технолошки вишок

Стехиометриски за SiO_2 : за 1 kmol Si потребни се 2 kmol C. Во пракса се дава вишок (SiO загуби, карбиди, реакција Boudouard, механички загуби).

Пресметано ($\approx +25\%$ над стехиометриски минимум): $m(\text{кокс}) = 20,720 \text{ kg}$ (86% C)

3.6 Производи освен метал (троска, фуми, гасови)

Компонента	Маса (kg)
Троска (оксиди од пепел + нечистотии + дел од Si загуби)	3,555
Силициумски фуми/прашина ($\approx \text{SiO}_2$)	2,496
CO на излез (по пост-оксидација 20%)	33,244
CO ₂ (од пост-оксидација на дел од CO)	13,059
H ₂ O (влага во кокс, 2%)	414

Напомена: Масата на гасови е висока, а поради пост-оксидација во каналите се воведува кислород од воздух (O_2 и придружен N_2), па затоа $\Sigma_{\text{излез}}$ може да е поголем од $\Sigma_{\text{влез}}$ ако воздухот не е експлицитно пресметан.

4. Топлотен (енергетски) биланс – индустриски стил

4.1 Мерени оперативни податоци (пример)

Производ по тура: 20.0 t FeSi75

Просечна активна моќност $\bar{P} = 42.0 \text{ MW}$

Power-on време $t_{on} = 4.50 \text{ h}$

Помошни потрошувачи (auxiliaries) по тура = 10,000 kWh

Ефикасности: $\eta_{tr}=0.985$, $\eta_{sec}=0.970$

4.2 Пресметка на електрична енергија

$E_{el,prim} = \bar{P} \cdot t_{on} = 42,000 \text{ kW} \cdot 4.50 \text{ h} = 189,000 \text{ kWh}$

$SE_{Cel,prim} = E_{el,prim} / m = 9,450 \text{ kWh/t}$

$E_{el,bath} = E_{el,prim} \cdot \eta_{tr} \cdot \eta_{sec} = 180,580 \text{ kWh}$

$SE_{Cel,bath} = 9,029 \text{ kWh/t}$

$SE_{Caux} = E_{aux}/m = 500 \text{ kWh/t}$

$SE_{Ctotalsite} = (E_{el,prim}+E_{aux})/m = 9,950 \text{ kWh/t}$

4.3 Хемиска енергија (од пост-оксидација на CO) – инженерска проценка

$E_{chem,useful} \approx 700 \text{ kWh/t}$ (зависи од затворање на печката и рекуперација)

$E_{process} \approx SE_{Cel,prim} + E_{chem,useful} = 10,150 \text{ kWh/t}$

4.4 Примерна распределба на процесната енергија (за извештај)

Ставка	% од $E_{process}$	kWh/t
Ендотермни реакции (редукција на SiO_2 , формирање гасови)	35%	3,552
Загревање и топење на метал (FeSi)	12%	1,218
Загревање и топење на троска/оксиди	10%	1,015
Загуби со фуми и гасови (осетна +	18%	1,827

латентна)		
Загуби преку обвивка/кров/ладење/електроди	25%	2,538

5. Прашања за студенти

- 1) Ако $\eta(\text{Si})$ падне на 0.88, колкава ќе биде новата потребна маса кварцит (99% SiO_2)?
- 2) Ако пост-оксидацијата на CO се зголеми од 20% на 35%, како ќе се промени масата на CO_2 (без да пресметуваш N_2)?
- 3) Пресметај минимална стехиометриска маса на фиксен C (без +25% вишок) за дадениот Si-производ.
- 4) Ако E_{aux} по тура се зголеми на 14,000 kWh, колкава ќе биде $\text{SEC}_{\text{totalsite}}$?
- 5) Наведи најмалку 4 индустриски причини зошто SEC за FeSi75 варира (реактивност на C, гранулометрија и влага на кварц, затворање на печка, SiO загуби, состојба на електроди, итн.).

3.10. Листа на кратенки, симболи и индекси

1. Технолошки кратенки

FeSi75 – феросилициум со 75 мас.% силициум.

FeSi – феросилициум (легура Fe–Si).

ЕАП – електролачна печка.

SEC – специфична потрошувачка на енергија (Specific Energy Consumption).

tap-to-tap – период од едно до следно точење.

Auxiliaries (Eaux) – помошни потрошувачи (аспирација, ладење, погони и сл.).

2. Хемиски ознаки

Si – силициум.

Fe – железо.

C – јаглерод.

O₂ – кислород.

SiO₂ – силициум диоксид (кварц).

Fe₂O₃ – железен(III) оксид (хематит).

CO – јаглерод монооксид.

CO₂ – јаглерод диоксид.

H₂O – вода.

SiO – силициум монооксид (гасна интермедиерна фаза).

3. Физички и математички симболи

m – маса (kg или t).

n – количина на супстанција (kmol).

M – моларна маса (kg/kmol или g/mol).

w – масен удел.

η – степен на извлекување (рекавери).

Σ – вкупен збир (маса или енергија).

\bar{P} – просечна активна моќност (MW или kW).

t_{on} – време под напон (power-on време).

E – енергија (kWh).

4. Индекси кај масите

$m(Si)_{metal}$ – маса на силициум во металниот производ.

$m(Fe)_{metal}$ – маса на железо во металниот производ.

$m(Si)_{шаржа}$ – потребна маса Si во шаржа.

$m(Fe)_{шаржа}$ – потребна маса Fe во шаржа.

$m(SiO_2)$ – маса на силициум диоксид.

$m(Fe_2O_3)$ – маса на железен оксид.

$m(C)_{st}$ – стехиометриска маса на јаглерод.

$m(C)_{реално}$ – реална маса на јаглерод (со технолошки вишок).

$m(кварцит)$ – маса на кварцит.

$m(руда)$ – маса на железна руда.

$m(скрап)$ – маса на челичен отпад.

$m(троска)$ – маса на троска.

$m(dust)$ – маса на силициумска прашина (SiO_2 dust).

5. Енергетски симболи

$E_{el,prim}$ – електрична енергија измерена на примар.

$E_{el,bath}$ – електрична енергија доставена до металната бања.

E_{aux} – енергија на помошни потрошувачи.

$SE_{el,prim}$ – специфична електрична потрошувачка (примар).

$SE_{el,bath}$ – специфична потрошувачка до бања.

SE_{Caux} – специфична потрошувачка на помошни потрошувачи.

$SE_{total\ site}$ – вкупна специфична потрошувачка на локација.

$E_{chem,useful}$ – корисна хемиска енергија (од пост-оксидација на CO).

$E_{process}$ – вкупна процесна специфична енергија.

6. Ефикасности

$\eta(Si)$ – степен на извлекување на силициум во метал.

$\eta(Fe)$ – степен на извлекување на железо во метал.

η_{tr} – ефикасност на трансформатор.

η_{sec} – ефикасност на секундарен електричен круг.

7. Термодинамички симболи

ΔH° – стандардна енталпија на реакција (kJ/mol или kJ/kmol).

ΔG° – стандардна Гибсова слободна енергија (kJ/mol или kJ/kmol).

K_{eq} – рамнотежна константа на реакција.

p_{O_2} – парцијален притисок на кислород (atm или bar).

p_{CO} – парцијален притисок на јаглерод монооксид.

p_{CO_2} – парцијален притисок на јаглерод диоксид.

T_{bath} – температура на металната бања ($^\circ C$ или K).

T – апсолутна температура (K).

R – универзална гасна константа (8.314 J/mol·K).

Поглавје 4 Фероманган

4.1. Основни карактеристики

Легури на манган со железо кои содржат повеќе од 20 % манган се нарекуваат **фероманган**. Легури со помалку од 20 % манган се нарекуваат **сјајно железо** и нивното добивање не е предмет на овој ушебник за изучување на феролегури.

Фероманганот е добиен уште во далечната 1774 година од манганови руди што содржеле во себе железо. За разлика од фероманганот, метален манган е добиен многу подоцна – во 1894 година, и тоа по алуминотермиски пат. Покрај термиското производство на манганот, тој се добива и по електролитички пат.

На почетокот фероманганот се употребувал како средство за дезоксидација и десулфурација. Во денешно време, покрај наведената примена, фероманганот се употребува и како средство за легирање во челичната индустрија. Неговото присуство во челикот ја подобрува тврдоста и отпорноста на абење на челикот.

Во нашата земја фероманган се произведуваше во топилницата „Скопски легури“ во Скопје.

Физички особини на манганот:

- Атомска тежина: **54,93**
- Точка на топење, °C: **1240**
- Точка на вриење, °C: **2150**
- Специфична тежина, g/cm³: **7,44**
- Специфична топлина, 25 °C, J/g°C: **0,51**
- Топлина на топење, J/g: **271,5**

Според дијаграмот на слика 4.1 и табела 4.1, манганот егзистира во неколку модификации.

Табела 4.1. Модификации на манганот

Модификаци	Стабилна во интервал °C
α-Mn	0 – 727
β-Mn	727 – 1101
γ-Mn	1101 – 1137
δ-Mn	1137 – 1240

Модификациите **α** и **β** имаат кубна решетка на кристализација. Јонизациониот потенцијал на манганот е 7,43 V. Напонот на пареите на манганот е изразен според равенката:

$$\log P = -\frac{14850}{T} - 2.52 \cdot T + 15.01$$

а напонот на пареите

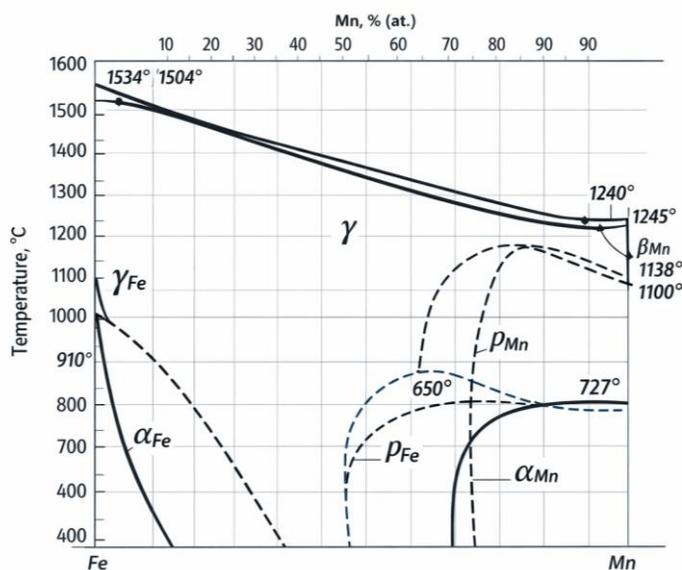
$$\log P = -\frac{13280}{T} + 7.753.$$

Со кислородот манганот гради соединенија: MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃ и MnO. На високи температури стабилен е само MnO.

Железото и манганот се мешаат целосно во течна и цврста состојба. Дијаграмот на состојба е прикажан на сл. 4.1.

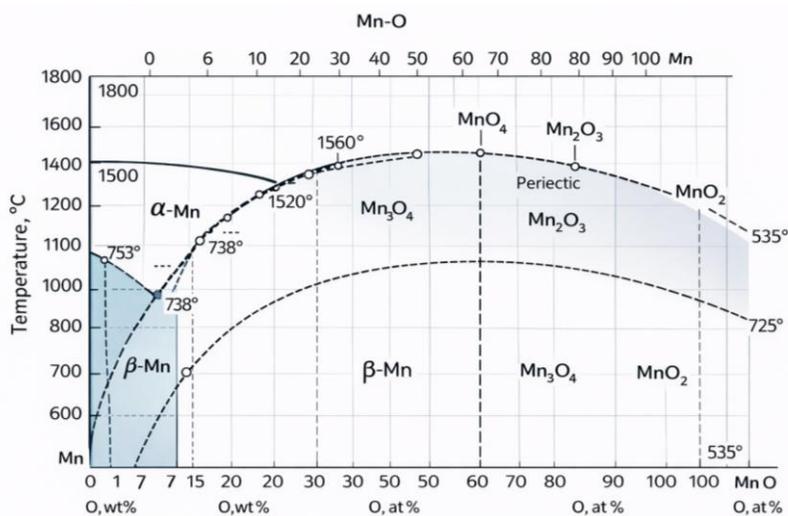
Од дијаграмот, исто така, може да се види дека манганот не гради соединенија со железото.

○ Систем Mn–Fe



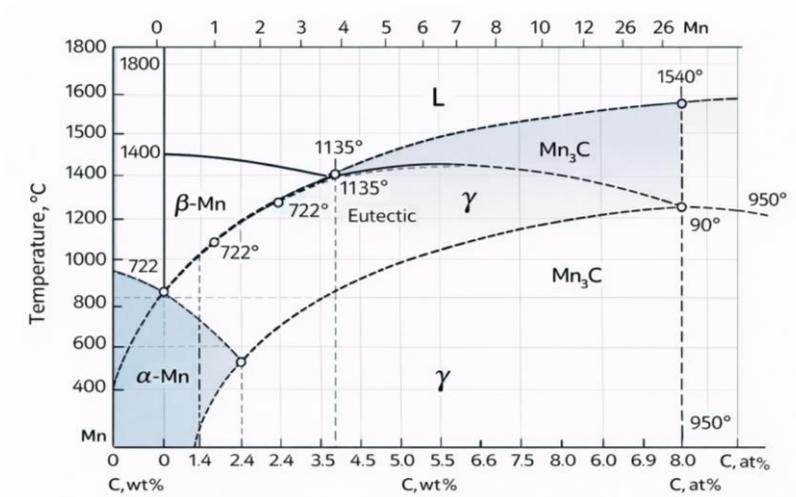
Сика 4.1. Дијаграм на систем Fe–Mn

○ Систем Mn–O



Сика 4.2. Дијаграм на систем Mn–O

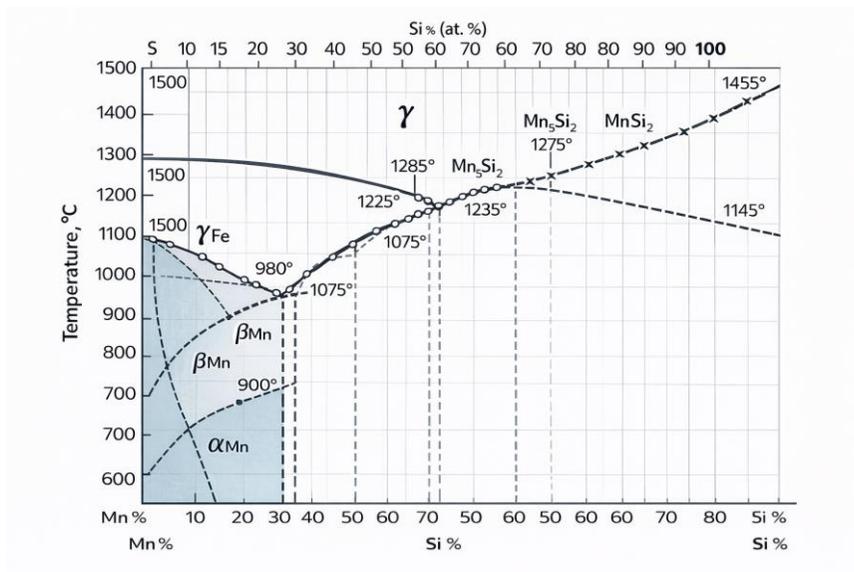
• Систем Mn – C



Слика 4.3. Дијаграм на систем Mn-C

Со јаглеродот манганот образува стабилни соединенија. Познати се пет манганови карбиди: $Mn_{23}C_6$, Mn_7C_2 , Mn_3C , Mn_5C_2 , Mn_7C_3 .

• Систем Mn – Si



Слика 4.4 Дијаграм на систем Mn-Si

Денес во светот се произведуваат следните видови фероманган:

Вид	Mn	C	P	Si	
1. Фероманган со јаглерод (Feromangan карбуре)	>78	<7	<0,38	<2	<0,03
2. Среднојаглероден фероманган (Feromangan Affine)	>80	<1,5	<0,3	<2,5	<0,03
3. Нискојаглероден фероманган (Feromangan suraffine)	>80	<0,5	<0,3	<2	<0,03
4. Силикоманган (Silikomangan)	-	<2	-	-	
5. Нискојаглероден силикоманган	-	<0,05	-	-	

4.2. Суровини за производство на фероманган

Манганот е доста распространет во природата, но концентриран се наоѓа само на неколку места. Главни манганови руди се соединенија на манганот со кислородот. Најважен минерал е пиролузитот (MnO_2) кој содржи 63,2 % Mn. Големи количини на манганова руда се наоѓаат во Русија, Јужна Африка, Бразил, Еквадор, Индија и Турција.

За добивање фероманган со 80 % манган, неопходен е односот меѓу железото и манганот во рудата да биде 1:8, додека за добивање 70 % фероманган овој однос може да биде и 1:7. Содржината на фосфор треба да биде мала. Дозволена количина на фосфор е 0,0035 % фосфор на секој процент манган. Содржината на силициумот може да варира од неколку проценти, па до 30 %.

Од останатите компоненти, мангановата руда содржи:

- 1 – 2 % Al_2O_3
- 1 – 3 % CaO
- 0,2 – 1,0 % MgO.

Други суровини што се користат во процесот на производство на фероманган се железни руди, калциум оксид и доломит како топители. Исто така, во процесот на производство на фероманган, покрај веќе наведените суровини, се користи и кокс како редукционо средство, а во случај на производство на фероманган во висока печка и како извор на енергија.

4.2.1. Подготовка на суровините

При употреба на ситно дробени или мелени руди, потребно е претходно да бидат третираны со некоја од следните постапки:

- **агломерација,**
- **пелетизација или**
- **синтерување.**

Покрај ситно мелената руда, на материјалот за синтерување му се додава и гориво (ситен кокс, ситен јаглен, гас за иницирање) и топител (вар или доломит). Синтерувањето се применува кога треба да се добие соодветна големина и да се редуцира природната руда до степен на соодветна металуршка суровина.

Главни предности на процесите на агломерација и синтерување се:

- Поради големината на зрното, ситно мелената руда има ограничена примена во конвенционалното производство на фероманган. Со агломирање таа се претвора во суровина со соодветна големина;
- Со синтерување се намалува количината на гас што се создава во печката;
- Се зголемува искористувањето на печката;
- Се добива подобра порозност на шаржата и полесно навлегување и излегување на гасот создаден во процесот на редукција.

4.3. Карботермиски процес

4.3.1. Физичко-хемиски основи

Високојаглероден фероманган или фероманган карбид може да се произведе по пат на карботермиска редукција во висока печка или во електролачна печка.

Процесот на неговото добивање се сведува главно на редукција на оксидите на железото и манганот. Во текот на редукцијата на мангановите руди, манганот, железото, силициумот, фосфорот и сулфурот се редуцираат до елементарна состојба. Железото и манганот при редукција со јаглерод создаваат карбиди.

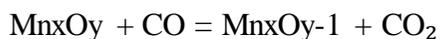
4.3.1.1. Редукција на оксидите на манганот

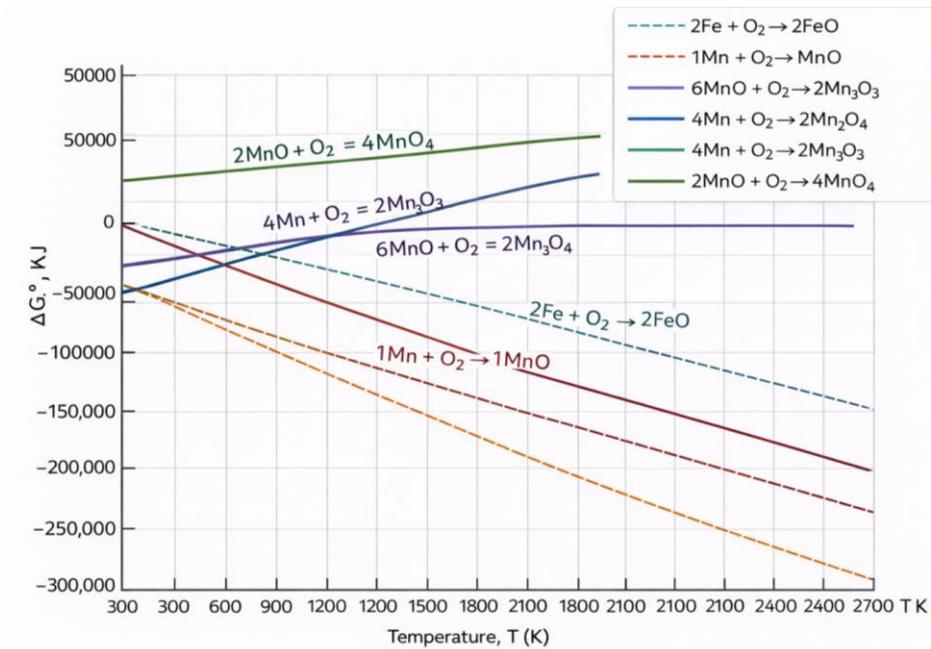
Повисоките оксиди на манганот: MnO_2 , Mn_2O_3 и Mn_3O_4 , при високи температури на карботермиските процеси се нестабилни соединенија, односно на одредени температури тие дисоцираат:

1. $2\text{MnO}_2 \rightarrow 530\text{ }^\circ\text{C} \text{ Mn}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2, \Delta H_{300} = 54,5 \text{ kJ}$
2. $3\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow 940\text{ }^\circ\text{C} \text{ 2Mn}_3\text{O}_4 + 1/2\text{O}_2, \Delta H_{300} = 220 \text{ kJ}$
3. $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow 1172\text{ }^\circ\text{C} \text{ 3MnO} + 1/2\text{O}_2, \Delta H_{300} = 240 \text{ kJ}.$

Mn_3O_4 , кога се наоѓа во троски, неговата стабилност се зголемува, но при повисоки температури овој оксид целосно преминува во MnO . Затоа при добивање на јаглероден фероманган во високи печки или електролачни печки, основен редукционен процес е редукцијата на мангановиот оксид (MnO) до Mn .

Во системот Mn-C-O можни се следните рамнотежни реакции:





Слика 4.5. Дијаграм на зависност на ΔG° од температурата

Термодинамичката можност за одвивање на овие реакции може да се види од дијаграмот на слика 4.5. На овој дијаграм е прикажана функционалната зависност на стандардната промена на слободната енергија (ΔG°) од температурата за реакциите на образување на оксидите.

Линиите на образување Mn_2O_3 и Mn_3O_4 се наоѓаат под линијата на создавање на јаглеродниот оксид и, како резултат на тоа, реакциите на редукција на овие оксиди можат да се одвиваат во секој температурен интервал (според условот $\Delta G_T^O(CO_2) < \Delta G_T^O$ (на Mn_3O_4 , MnO_2 , Mn_2O_3).

Споредбата на вредностите на $\Delta G^\circ(MnO)$ и $\Delta G^\circ(CO_2)$ и нивните зависимости од температурата покажува дека, при стандардни услови, редукцијата на мангановиот оксид со CO е невозможна. Исклучок од ова може да постои само при нестандартни услови, поточно при создавање раствори и хемиски соединенија.

Од дијаграмот, исто така, се гледа дека на определена температура – во точката каде што се сечат линиите на оксидација на јаглеродот и манганот – редуцијата е можна. Со зголемување на температурата, оваа можност дополнително се зголемува.

Практичната невозможност за редуција на MnO со CO се потврдува и од пресметката за рамнотежата на реакцијата.



Состав на рамнотежната гасна фаза:

T /K/	CO /%/	CO ₂ /%/
1400	99,997	0,003
1700	99,985	0,015
2000	99,950	0,050

И на реакцијата $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$, која го дава составот на гасната фаза според тебелата:

T /K/	CO /%/	CO ₂ /%/
1400	99,840	0,160
1700	99,987	0,013
2000	99,998	0,002

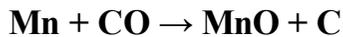
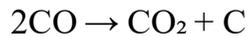
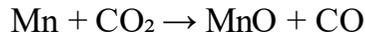
Од споредбата на двете табели се гледа дека при 1400 °C, реакцијата на разложување на CO доведува до повисока концентрација на CO₂ во гасната фаза (0,160) во однос на реакцијата на редуција (0,003 %). Тоа значи дека редуцијата со кокс на мангановиот оксид при 1400 °C не е можна.

Гасната фаза самостојно добива оксидационен карактер во однос на манганот како реакција во спротивна насока:



Образуваниот CO дополнително се разложува на CO₂ и C, при што се одвива оксидација на манганот:

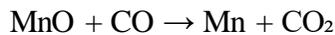
Според тоа, процесот може да се изрази со следниот редослед:



Сумарната реакција ја покажува специфичната природа на CO – при одредени услови од редуценс се трансформира во оксиданс. Со намалување на температурата, оксидационата способност на CO во термодинамичка смисла се зголемува.

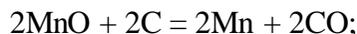
Според претходно опишаната законитост, оксидацијата на манганот до манган-оксид е можна при T = 1400 °C. Со зголемување на температурата, се создаваат поповолни услови за редукација на MnO со CO.

Примерно, на 2000 °C, реакцијата:



во принцип е можна. Меѓутоа, оваа реакција нема практично значење и при оваа висока температура, бидејќи сè уште е ниска концентрацијата на CO над рамнотежата.

Редукацијата на манган-оксидот со јаглерод се одвива по реакциите:



$$\Delta G^\circ = 576366 - 339,76 T/J/ \quad (4)$$



$$\Delta G^\circ = 510790 - 340,8 \text{ T/J/} \quad (5)$$

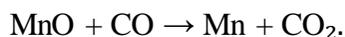
Теоретската температура за почеток на одвивање на реакцијата (4) е 1420 °C, а за реакцијата (5) е 1223 °C.

При редукцијата на MnO со јаглерод значајна е реакцијата до Mn₃C, што значи дека при нормален притисок не можат да се добијат феромангански легури со ниска содржина на C.

На слика 4.5 е прикажана промената на стандардната слободна енергија во функција од температурата за редукција на манган оксид со јаглерод, силициум или алуминиум.

Од положбата на кривите се гледа дека редукцијата на манган оксидот до создавање манган-карбид се одвива полесно отколку редукцијата до метален манган.

Освен карбонизацијата, друга карактеристика на овој процес е редукцијата на мангановиот оксид во присуство на **метално железо** и растворањето на манганот како продукт на процесот во него. Во присуство на железо, мангановиот оксид се редуцира и со CO, поради изразено зголемената концентрација на CO₂ според реакцијата:

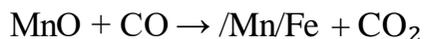


Особено е карактеристично паралелното одвивање на реакцијата:



каде што зголемувањето на концентрацијата на CO₂ повољно дејствува врз рамнотежата.

Рамнотежната константа за реакцијата:



$$K_p = \frac{P_{CO_2} \cdot a_{Mn}}{P_{CO} \cdot a_{MnO}}$$

покажува дека при редукцијата на мангановиот оксид со јаглерод во присуство на железо влијаат два фактори:

1. Образувањето на мангановиот карбид,
2. Растворањето на манганот во железото.

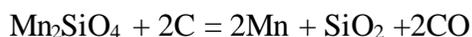
Ова предизвикува дополнително намалување на температурата за почеток на редукцијата на MnO. Според теоријата на Гринуд, при тие услови редукцијата на MnO започнува на околу 1030 °C.

При добивање јаглероден фероманган во електропечка, редукцијата на манганот главно се изведува во **течна фаза**, каде што мангановиот оксид е присутен во вид на **манганови силикати**. Образувањето на манганов оксид во силикатни соединенија е резултат на зголемување на вкупниот термодинамички потенцијал (ΔG) од термодинамичките потенцијали на реакциите:



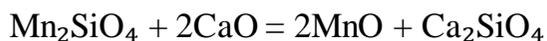
$$\Delta G_T^O_{MnO} + \Delta G_T^O(Mn_2SiO_4).$$

Зголемувањето на термодинамичкиот потенцијал е причина за бавното одвивање на редукцијата на манганот според реакцијата:

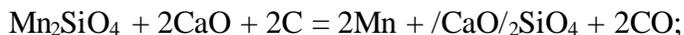


$$\Delta G_T^O = 879068 - 515,75 T \text{ [J]}.$$

Ако во системот MnO–SiO₂ има и CaO, можно е и одвивање на реакцијата:



каде што калциумовиот ортосиликат е постабилно соединение од Mn_2SiO_4 . Во присуство на CaO , редукцијата на мангановиот силикат може да се одвива според равенката:



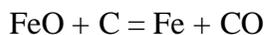
$$\Delta G_T^0 = 710400 - 714.0 T \text{ [J]}.$$

4.3.1.2. Редукција на оксидите на железото, фосфорот и силициумот

Напредно со редукцијата на мангановиот оксид во електропечката се врши и потполна редукција на железниот оксид според реакциите:



$$\Delta H_{298}^0 = -13.18 kJ$$



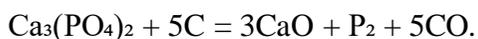
$$\Delta H_{298}^0 = 154.25 kJ$$

Првата реакција се одвива на $650 - 700 \text{ }^\circ\text{C}$, а втората на $950 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

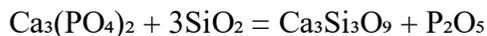
Фосфорот, кој во шаржата е во вид на оксидни соединенија, може да биде редуциран и до **90 %**, при што:

- околу **60 %** од фосфорот преминува во легурата,
- **10 %** во троската,
- **30 %** испарува.

Редукцијата на оксидите на фосфорот се изведува според реакцијата:



Оваа реакција се одвива интензивно над $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Во присуство на SiO_2 , се одвива и следната реакција:



Редукцијата на P_2O_5 со јаглерод е можна над $763\text{ }^\circ\text{C}$, според:



Во процесот на добивање фероманган, редукцијата на P_2O_5 се одвива поинтензивно, при што рамнотежата се поместува надесно со образување стабилни манганови фосфиди.

Редукцијата на SiO_2 е забавена поради образувањето на манганови силикати и пониските температури во печката при производството на фероманган.

Во однос на сулфурот, за негово одвојување од растопот е потребна висока температура и редукциона атмосфера, а, исто така, и незначителна растворливост на мангановиот сулфид во металот. Од тие причини, во легурата обично има многу малку сулфур:

- помалку од **0,04 %**,
- околу **40 – 50 %** од сулфурот поминува во шлаката,
- а околу **55 %** се губи со испарување.

4.4. Особини на троската

4.4.1. Хемиски, минералошки и структурен состав

Познато е дека троската го карактеризира квалитетот на металот. Нејзиниот состав, хемиската активност, температурата на топење, вискозитетот и другите својства директно го определуваат:

- квалитетот на произведените феролегури,
- потрошувачката на кокс,
- одот и стабилноста на процесот во печката.

Хемискиот состав на троската од електролачна печка зависи главно од:

- хемискиот и минералошкиот состав на рудата (агломерат, коварина, топители, кокс),
- содржината на пепел и сулфур во коксот,
- гранулометрискиот состав на шаржата.

Гранулометрискиот состав овозможува константен режим на топење и добивање троска со стабилен состав и физички својства.

При топење на шаржата постои можност значителен процент на манган да премине во троската. Зголемената содржина на MnO ја намалува активноста на троската и го отежнува одржувањето на стабилен состав на троската и на произведеното железо (феролегура). Промените во температурниот режим на печката влијаат врз степенот на редукција на манганот, врз составот и физичко-хемиските својства на троската.

Манганот се раствора во суровото железо во **неограничена количина**. Во троската се наоѓа во вид на MnO , MnS и MnS_2 . Рамнотежната распределба на секоја компонента меѓу железото и троската се проучува преку експериментално определување на активитетот или коефициентот на активност.

Рамнотежниот коефициент на распределба на манганот може да се пресмета врз основа на термодинамичката реакција:



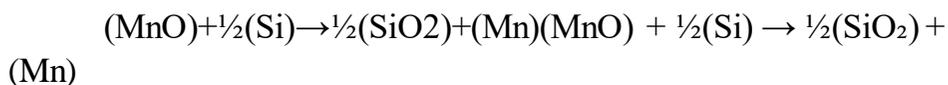
Ако се знае активитетот на Mn во железото, MnO во троската и парцијалниот притисок на CO во печката, може да се определи рамнотежниот однос на активитетот.

Во практика се користи поедноставен израз каде што MnO и Mn се изразуваат како содржина на MnO во троската и Mn во железото. Односот на концентрациите на компонентите во железото и троската (изразен во молски удел) со задоволителна точност претставува процентна содржина.

Пресметките покажуваат дека коефициентот на распределба на манганот зависи од концентрацијата на MnO. Зголемената содржина на MnO во троската го подобрува коефициентот на распределба меѓу троската и суровото железо.

Редукцијата на мангановиот оксид во трупот и огништето на печката влијае врз содржината на MnO во троската и врз содржината на манган во суровото железо. Индустриските испитувања покажуваат дека под нивото на дувниците се редуира од 1/3 до 1/2 од манганот.

Според В. Олсен и Х. Мец (V. Oelsen and H. Metz), реакцијата која ја карактеризира распределбата е:



Оттука, редукцијата на манганот е во функција на редукцијата и содржината на **Si во железото**. Силициумот во железото и SiO₂ во троската се основни фактори што ја определуваат распределбата на манганот.

Нарушувањето на рамномерниот од на печката, неправилната распределба на протокот на гасовите и создавањето канали во шахтата на печката водат до промена на топлотниот режим, а со тоа и на составот на железото и троската. При тоа се добива троска со висока содржина на Fe-оксиди и влошена дренажа на течните продукти во огништето.

4.4.2. Системи на троската

Од посебна важност за однесувањето на троската при производство на фероманган се системите:

- FeO–MnO,
- MnO–SiO₂,
- MnO–FeO–SiO₂.

FeO и MnO се раствораат целосно во течна и цврста состојба. Системот MnO–SiO₂ формира две нестабилни соединенија:

- MnO·SiO₂ (топ ≈ 1285 °C),
- 2MnO·SiO₂ (топ ≈ 1365 °C).

Главна компонента на јаловината е SiO₂. За негово врзување во троската се додава вар (CaO). Со додавање на база како варот, може да се намали содржината на MnO во троската.

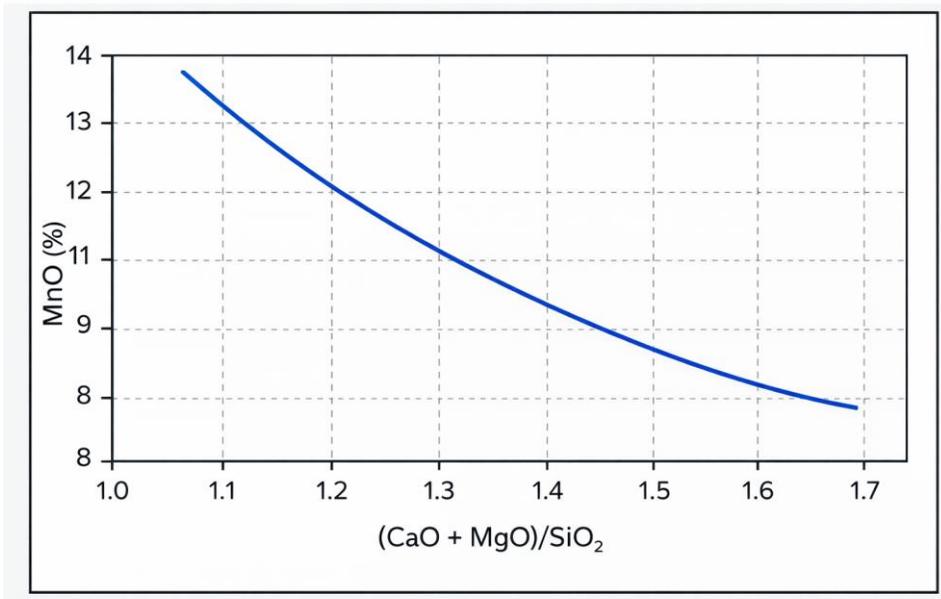
Со зголемување на CaO во троската расте и температурата на топење, што води до зголемени загуби на манганот со испарување. Вообичаено се работи со троски кои содржат:

- 25 – 30 % SiO₂,
- околу 15 % Mn,

со температури на топење од околу 1300 – 1400 °C.

Во процесот на производство на фероманган во електролачни печки при согорување на мангановите пари се создаваат големи количини на црни гасови. Парите што излегуваат од електролачните печки се штетни по здравјето на човекот ако се вдишат. Може да дојде до заболување на нервниот систем.

За да не содржи фероманганот повеќе од 2 % силициум, составот на шаржата и температурата треба да бидат така нагодени да не дојде до редукција на кварцот. Шаржата не смее да содржи редукционо средство во вишок, а индексот на троската треба да биде 0,7 – 0,8 ако е таа алкална.



Слика 4.6. Содржина на MnO во троската во зависност од нејзиниот алкалитет

4.5. Производство на јаглороден фероманган

Добивањето на јаглородниот фероманган може да се одвива без додаток на топител и со додаток на топител.

По содржина на јаглород, фероманганот се дели на три групи:

- високојаглороден ($>7\%$ C),
- среднојаглороден ($1 - 2\%$ C) и
- нискојаглороден ($<0,5\%$ C).

Високојаглороден фероманган се добива со јаглородно–термиски метод во висока и електролачна печка, а средно и нискојаглороден – со електросиликотермиска постапка.

По хемискиот состав, фероманганот треба да ги задоволи следните стандарди дадени во долната табела:

FeMn	Mn %	C %
Mn5	$\geq 75,1$	1,8
Mn6	70,0 – 75	1,8
Mn7	≥ 70	0,9

Структурата на високојаглородниот фероманган претставува карбидни фази $(\text{Mn}_{0.92}, \text{Fe}_{0.08})_7\text{C}_3$, $(\text{Mn}_{0.87}, \text{Fe}_{0.13})_{23}\text{C}_6$, $(\text{Mn}, \text{Fe})_x\text{C}_y$, фосфиди $(\text{Mn}_{0.86}, \text{Fe}_{0.14})_3\text{P}$. Високојаглородниот фероманган има густина $7,3\text{g/cm}^3$ и се топи во интервал од $1200 - 1220\text{ }^\circ\text{C}$. Како влезна суровина се користи манганов концентрат со 44% Mn, кокс и смеса од варовник и доломит.

4.5.1. Производство на фероманган без додавање топител

Суштината на овој процес е таа што во составот на шаржата не се додава топител CaO, односно CaCO₃. Врз основа на претходна пресметка на количина на редуценс, заедно со фероманганот се добива нискофосфорна троска, која содржи 36 – 41 % манган, околу 30 % SiO₂ и 0,01 – 0,02 % фосфор. Оваа троска се користи за производство на силикоманган со содржина на фосфор под 0,1 %.

За добивање фероманган без топители се користат оксидни манганови концентрати со содржина на фосфор до 0,0039 %. Процесот се одвива без додаток на топители. За бестопителна технологија е потребен висококвалитетен манганов концентрат со содржина до 47 % Mn и 0,18 % P. Шаржата се состои од 300 kg манганов концентрат со фракција 5 – 25 mm, 15 kg железни струготини и 25 – 30 kg железна руда со фракција 50 – 80 mm во печка со производност 50 – 60 t/h, при што се трошат 3800 kW/h.

- Топење на нискофосфорен високојаглероден фероманган (78 – 82 % Mn; 0,05 % P).

Шаржата за топење се состои од нискофосфорна троска (43,2 % Mn; 30,8 % SiO₂; 7,6 % CaO; 1,5 % Mg; 3,5 % Al₂O₃; 0,011 % P), топител доломит, железни струготини и кокс. Троската треба да содржи 12 % манган, а искористувањето на манганот е 48 – 50 %. Во оваа технологија шаржата претходно се загрева во ротациона печка, со што капацитетот на печката се зголемува до 30 %, а потрошувачката на енергија се намалува за 20 – 25 %. При топењето со врела шаржа истовремено се зголемува и базноста на троската, од 1,2 – 1,4. За обезбедување на флуидна троска во шаржата за топење се додаваат CaF₂ или CaF₂–Al₂O₃.

При работа со нискофосфорна троска со зголемена содржина на сулфур (2 – 4 %), како резултат на присуството на пиритот се зголемува и базилитетот на троската. Како резултат на тоа, се намалува загубата на манганот во отпадната троска и се подобруваат економските показатели на производството.

Нискофосфорен високојаглероден фероманган може да се добие со топење на високојаглероден фероманган со топители од систем $Mg-MgCl_2$; $Ca-CaCl_2$; $Ca-NaCl$ во присуство на аргон при $850 - 1100$ °C.

Со оваа постапка околу 60 % од манганот во рудата поминува во легурата, а околу 30 – 32 % во троската, додека со испарување се губи околу 8 – 10 %. Вака добиената троска (47 – 51 % MnO) понатаму се користи како суровина за производство на силикоманган. При производство на силикоманган од оваа троска се постигнува околу 70 % екстракција на манганот. Вкупното искористување на манганот, кога топењето се врши без додавање вар, а троската се користи за добивање силикоманган, изнесува околу 81 – 83 %. При производство на фероманган со додавање вар како топител искористувањето изнесува 80 %. Кога се работи без додавање вар, расте капацитетот на шаржата, а потрошувачката на електрична енергија се намалува.

Рудите на манганот не смеат да содржат фосфор повеќе од 0,0031 % на секој процент манган, кога се работи со постапка без троска. Во спротивно добиениот фероманган ќе содржи фосфор во недозволените количини.

4.5.2. Производство на фероманган со додавање топител

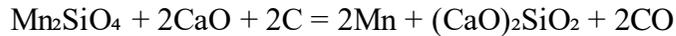
Постапката се карактеризира со зголемена базност на крајната троска како резултат на внесувањето топители во шаржата (вар, варовник, доломит). Главна базноста на троската кај топителската постапка (со додавање топител) е во границите од 1,1 – 1,4. Содржината на манган во неа е 10 – 12 %.

Процесот на образување на троската започнува при 1250 °C, при што се формираат леснотопливи манганови силикати кои содржат 38 % SiO_2 и 62 % MnO . При тоа растопот се обогатува со SiO_2 и Al_2O_3 , внесени со пепелот од редуценсот и со CaO од топителите. Во крајната троска, во зависност од хемискиот состав на влезните суровини, содржината на SiO_2 се движи во граници од 25 до

30 %, а на манган од 12 до 15 %. Температурата на топењето на овие троски е 1300 – 1400 °C и се карактеризираат со висока флуидност.

При дефинирањето на оптималната базност на троските, се земаат предвид два фактора:

Според равенката:



произлегува дека колку е повисока содржината на CaO во троската, толку пониска ќе биде содржината на манган во неа, т.е. попотполно ќе се одвива редукцијата на мангановите силикати. Од друга страна, при базност (CaO/SiO₂) над 1,5, се зголемува вискозитетот и температурата на топењето на троските и е отежнато нивното издвојување од печката.

Намалувањето на вискозноста на троската со зголемување на температурата доведува до значителни загуби на манганот од испарување. Зголемениот базицитет води кон повисока „кратност“ на троската и поголеми загуби на манган во последните троски.

Намалувањето на загубите на манган во крајните троски може да се постигне со зголемување на содржината на MgO во троските. Според податоците на Толстогузов, зголемувањето на содржината на MgO во троската за 8 – 10 % ја намалува содржината на манган во нив од 7 до 8 % на 4 – 7 %. При нормална работа на печката, степенот на извлекување на манганот во фероманганот е 78 – 80 %, 8 % во троската и 12 % во гасовите.

Споредбена анализа:

- Постапките без топители овозможуваат добивање фероманган со зголемена содржина на фосфор и затоа се применливи само при користење на богати оксидни манганови руди и концентрати со содржина на манган над 45 % и низок однос P/Mn (<0,0031).

- Постапката со топител се користи при топење на карбонатни и сиромашни оксидни руди и концентрати (карактеризирани со висока вредност на P/Mn).

Просечен состав на троска при работа со топители: 32 % SiO_2 , 12 % Al_2O_3 , 1 – 3 % CaO , до 16 % MnO , 38 % CaO и 2 % MgO . Составот на троската при работа без топител е претходно даден.

4.5.3. Печки за производство на високојаглероден фероманган

- **Висока печка**

Високојаглероден фероманган се произведува во високи печки или во електролачни печки. Високите печки што се користат за производство на фероманган се слични на оние што се употребуваат за производство на сурово железо.

За редукција на мангановите руди се потребни високи температури. Редукцијата на вишите оксиди на манганот (MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4) се изведува во повисоките зони на високата печка. Редукциониот процес на вишите оксиди на манганот е егзотермен и затоа гасовите што излегуваат од печката имаат релативно висока температура.

Во некои случаи, за ладење на гасовите, високата печка се опремува и со систем за дополнително ладење на врвот на печката. Наталошната редукција на оксидите на манганот се изведува во јадрото на печката на температури од околу 1400 °C. Овој процес е ендотермен и бара поголемо количество кокс.

Производството на високојаглероден фероманган во висока печка е проследено со создавање поголемо количество на CO гас. Количината на произведениот CO е многу поголема од потребната за греење на печката. Вишокот гас, кој претходно се отпрашува, понатаму може да се употребува за производство на електрична енергија.

За прочистување на гасовите се применуваат неколку техники: електростатски филтер, скрубери или вреќести филтри.



Слика 4.7. Висока печка за производство на високојаглероден фероманган

- **Електролачна печка**

Поради големата потрошувачка на кокс во високите печки, поголемиот дел од производителите на фероманган употребуваат електролачни печки. Предноста на електролачните печки во однос на високите е поради тоа што кај електролачните печки енергијата за топење се добива од електрична струја. Јаглеродот во форма на кокс или јаглен е единствено потребен како средство за редуција. Поради тоа, потрошувачката на кокс и јаглен кај електролачните печки е многу помала отколку кај високите печки.

Најчесто, електролачните печки што се користат за производство на фероманган се затворени, полузатворени или отворени. Дијаметарот на печките варира од 2 до 20 метри. Помалите печки во однос на поголемите се во предност, бидејќи можат многу лесно да се употребуваат за различни видови на легури.

Материјалот за производство, складиран во бункери над печката, се шаржира во печката низ систем на цевки по пат на гравитација. Цевките за шаржирање се поставени околу електродите.

Високиот притисок на пареите при производство на фероманган и релативно ниската отпорност на материјалот што се шаржира придонесуваат електродите да работат со ниска густина на струја. Како резултат на тоа, печката треба да работи со низок напон и голем дијаметар на електродите за да може да се постигне густината на струјата што е навистина потребна за процесот на топење.

Електролачните печки за производство на фероманган работат единствено со Седербергови електроди. Поради големиот дијаметар, употребата на претходно подготвени електроди е несекономична. Дното и облогата на печката, со исклучок на горниот дел на печката, се од јаглеродни блокови. Печките работат континуирано со излевање на троска и легура на секои 2 – 2,5 часа.

Поради малата потрошувачка на кокс во процесот на топење во електролачна печка се создава помалку CO гас отколку кај високата печка.



Слика 4.8. Електролачна печка за производство на високојаглероден фероманган

4.6. Производство на фероманган афине и сурафине

Се произведуваат два вида на фероманган:

- фероманган со 1 – 2 % C
- фероманган со помалку од 0,5 % C.

Содржината на манганот во овие легури се движи околу 80 %, на силициум околу 2 %, на фосфор околу 0,3 % и на сулфур околу 0,03 %.

За производство на овие легури како редуцијоно средство се употребува силикоманган. Содржината на јаглеродот при добивање на фероманганот зависи од содржината на јаглеродот во силикоманганот.



Слика 4.9. Шематски приказ на процес за производство на фероманган

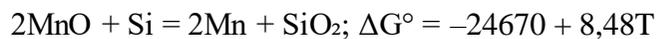
При производство на најдобрите видови фероманган со ниска содржина на јаглерод треба да се води сметка електродите да не дојдат во допир со растопената легура.



Слика 4.10. Електролачна печка за производство на фероманган афине

4.6.1. Теоретски основи

Процесот на редукција на оксидите на манганот се заснова на редукција на:



Од вредностите за промена на слободната енталпија следува дека силициумот е во состојба целосно да го истисне манганот од манган диоксидот.

Реакцијата ќе се одвива во правец од лево кон десно само ако се отстранува силициум диоксидот. Ова се постигнува на тој начин

што силициум диоксидот се соединува со калциум оксидот и поминува во троската.

Ова производство се изведува со базна троска со однос $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1,1$ до $1,4$. Зголемување на овој однос над $1,4$ не доведува до зголемување на екстракцијата на манганот.

Типичен состав на троската е:

- 30 % SiO_2
- 1 – 3 % Al_2O_3
- до 20 % MnO
- 45 % CaO
- 1 % FeO

4.6.2. Печки за производство на нискојаглероден фероманган

Бидејќи троската во овој случај е базна, печката треба да биде обложена со базна облога. За оваа намена се употребуваат електролачни печки со мала снага кои работат дисконтинуирано.

❖ Суровини

- Силикоманганот треба да биде во парчиња не поголеми од 30 mm.
- Мангановата руда треба да содржи 47 – 50 % Mn и не повеќе од 0,15 % P .
- Варот треба да содржи 90 % CaO и не повеќе од 0,04 % P . Таа треба да биде во форма на парчиња не поголеми од 60 mm.

Топење на шаржата

По празнењето на печката електродите се спуштаат до нивото на троската што останала во печката, се пуштаат во работа и се додава шаржата по следниот редослед:

- прво се уфрла по страните на сидовите половината од варот што треба да ја содржи шаржата,
- потоа се внесува остатокот од шаржата: руда, остатокот од варот и 60 % силикоманган.

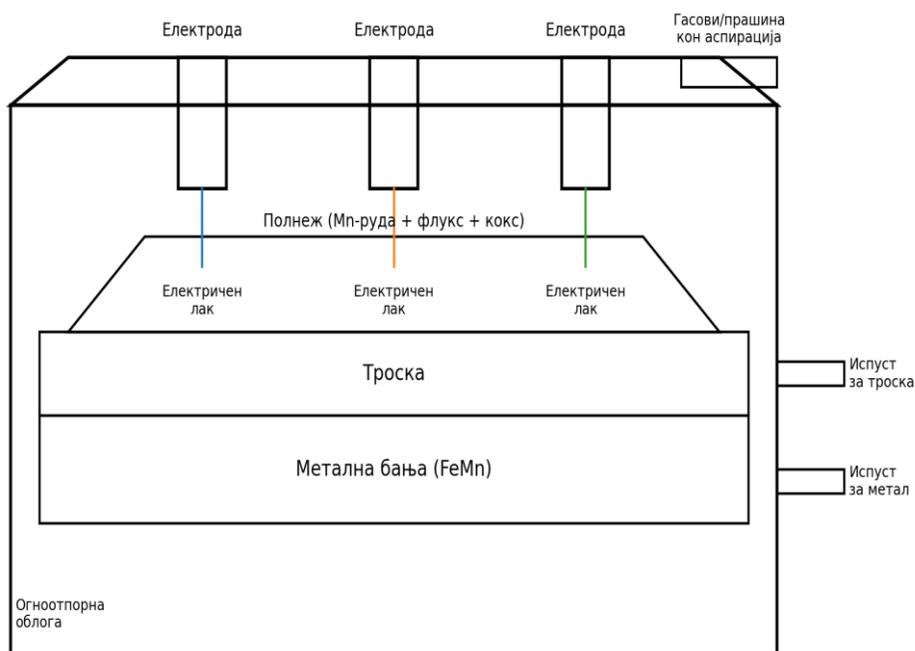
По десет минути се меша растопот и се зема проба и се врши анализа за да се одреди содржината на силициумот и јаглеродот. Ако легурата содржи многу силициум, тогаш се додава руда и вар, а ако содржи многу јаглерод, тогаш се додава силикоманган.

По извесно време се врши повторна проверка со анализа на легурата. Кога анализата ќе покаже задоволителен состав, тогаш се врши излевање на легурата.

4.6. Задачи

Задача 1 - Материјален и енергетски биланс за производство на фероманган (FeMn) во електролачна печка

Задачата е наменета за студенти по металургија и претставува поедноставен, но инженерски реалистичен пример за материјален и енергетски биланс при производство на високојаглероден фероманган (НС FeMn) во електролачна печка (ЕАП). Сите параметри се избрани како типични за индустриска пракса; во реални пресметки се заменуваат со лабораториски анализи и мерени



I. Материјален биланс (на основа 1 t FeMn)

1. Дадено (услов на задачата)

Параметар	Вредност
Производ (легура)	1 000 kg FeMn
Целен состав на FeMn (мас.%)	78% Mn; 7% C; 1.5% Si; остаток

	Fe
Извлекување во метал	$\eta(\text{Mn})=85\%$; $\eta(\text{Fe})=90\%$; $\eta(\text{Si})=60\%$
Состав на Mn-руда (сува база, оксиди)	MnO_2 45%; Fe_2O_3 8%; SiO_2 14%; Al_2O_3 6%; CaO 3%; MgO 3%; други 21%
Редуцент	Кокс 1 100 kg (85% C, 10% пепел, 5% влага)
Топител	Варовник 700 kg CaCO_3

Моларни маси (kg/kmol): $\text{Mn}=54.94$; $\text{MnO}_2=86.94$; $\text{MnO}=70.94$;
 $\text{Fe}=55.85$; $\text{Fe}_2\text{O}_3=159.69$; $\text{FeO}=71.85$; $\text{Si}=28.085$; $\text{SiO}_2=60.085$;
 $\text{CaCO}_3=100$; $\text{CaO}=56$; $\text{CO}=28$; $\text{CO}_2=44$.

2. Реакции (модел на задача) и стехиометрија

- 1) $\text{MnO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Mn} + 2\text{CO}$
- 2) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CO}$
- 3) $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$
- 4) $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
- 5) Дел од Mn и Fe останува во троска (приближно како MnO и FeO).

3. Биланс на метал (состав на производ)

$$m(\text{Mn})_{\text{metal}} = 0.78 \times 1000 = 780 \text{ kg}$$

$$m(\text{C})_{\text{metal}} = 0.07 \times 1000 = 70 \text{ kg}$$

$$m(\text{Si})_{\text{metal}} = 0.015 \times 1000 = 15.0 \text{ kg}$$

$$m(\text{Fe})_{\text{metal}} = 1000 - (\text{Mn} + \text{C} + \text{Si}) = 135.0 \text{ kg}$$

4. Биланс на Mn → потребна MnO₂ → потребна руда

$$m(\text{Mn})_{\text{шаржа}} = m(\text{Mn})_{\text{метал}}/\eta(\text{Mn}) = 780/0.85 = 917.6 \text{ kg}$$

$$w(\text{Mn}|\text{MnO}_2) = M(\text{Mn})/M(\text{MnO}_2) = 54.94/86.94 = 0.632$$

$$m(\text{MnO}_2) = m(\text{Mn})_{\text{шаржа}} / w(\text{Mn}|\text{MnO}_2) = 917.6/0.632 = 1\,452 \text{ kg}$$

Бидејќи руда содржи 45% MnO₂:

$$m(\text{руда}) = m(\text{MnO}_2)/0.45 = 1\,452/0.45 = 3\,227 \text{ kg} \approx 3.23 \text{ t}$$

5. Биланс на Fe и FeO во троска

$$m(\text{Fe})_{\text{шаржа}} = m(\text{Fe})_{\text{метал}}/\eta(\text{Fe}) = 135.0/0.90 = 150.0 \text{ kg}$$

$$w(\text{Fe}|\text{Fe}_2\text{O}_3) = (2 \cdot M(\text{Fe}))/M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = (2 \cdot 55.85)/159.69 = 0.699$$

$$m(\text{Fe})_{\text{in}} = m(\text{руда}) \cdot x(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot w(\text{Fe}|\text{Fe}_2\text{O}_3) = 3\,227 \cdot 0.08 \cdot 0.699 = 181 \text{ kg}$$

$$m(\text{Fe})_{\text{троска}} = m(\text{Fe})_{\text{in}} - m(\text{Fe})_{\text{шаржа}} = 181 - 150 = 31 \text{ kg}$$

$$m(\text{FeO}) = m(\text{Fe})_{\text{троска}} \cdot (M(\text{FeO})/M(\text{Fe})) = 31 \cdot (71.85/55.85) = 39 \text{ kg FeO}$$

6. Биланс на Si (SiO₂ → Si) и остаток SiO₂ во троска

Потребен SiO₂ што се редуцира за добивање Si во легурата:

$$w(\text{Si}|\text{SiO}_2) = M(\text{Si})/M(\text{SiO}_2) = 28.085/60.085 = 0.467$$

$$m(\text{SiO}_2)_{\text{ред}} = m(\text{Si})_{\text{метал}} / w(\text{Si}|\text{SiO}_2) = 15.0/0.467 = 32 \text{ kg}$$

$$\text{SiO}_2 \text{ во руда: } m(\text{SiO}_2)_{\text{in}} = m(\text{руда}) \cdot 0.14 = 3\,227 \cdot 0.14 = 452 \text{ kg}$$

$$\text{Остаток SiO}_2 \text{ во троска: } m(\text{SiO}_2)_{\text{троска}} = 452 - 32 = 420 \text{ kg}$$

7. Пресметка на троска (сува) – табеларно

Нередуциран Mn (15% од внесениот Mn) се смета дека останува како MnO во троска:

$$m(\text{Mn})_{\text{неред}} = m(\text{Mn})_{\text{шаржа}} \cdot (1 - \eta(\text{Mn})) = 917.6 \cdot (1 - 0.85) = 137.6 \text{ kg}$$

$$m(\text{MnO})_{\text{неред}} = m(\text{Mn})_{\text{неред}} / (M(\text{Mn})/M(\text{MnO})) = 137.6 / (54.94/70.94) = 178 \text{ kg}$$

Разложување на варовник:

$$m(\text{CaO}) = m(\text{CaCO}_3) \cdot 56/100 = 700 \cdot 0.56 = 392 \text{ kg}$$

Компонента на троска	Маса (kg)
SiO ₂ (остаток од руда)	420
Al ₂ O ₃ од руда	194
CaO од руда	97
MgO од руда	97
MnO (нередуциран Mn)	178
FeO (нередуцирано Fe)	39
CaO од варовник (CaCO ₃ → CaO)	392
Пепел од кокс	110
Други оксиди	678
Вкупно троска (сува)	2 204

8. Гасовит производ (минимум, стехиометрија) – табела

CO се пресметува од стехиометријата на редукцијата (минимум):

- $\text{MnO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Mn} + 2\text{CO}$ (2 kmol CO / kmol Mn)
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CO}$ (3 kmol CO / kmol Fe₂O₃)
- $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$ (2 kmol CO / kmol Si)

Дополнително: CO₂ од CaCO₃ и H₂O од влагата во коксот.

Компонента	Маса (kg)
CO (од редукција – минимум)	938
CO ₂ (од CaCO ₃)	308
H ₂ O (влага од кокс)	55
Вкупно гасови (без воздух/азот)	1 301

9. Резиме на материјален биланс (влез/излез)

Струја	Влез (kg)	Излез (kg)
1	Mn-руда (сува): 3 227	Фероманган (FeMn): 1 000
2	Варовник (CaCO ₃): 700	Троска (сува): 2 204
3	Кокс: 1 100	Гасови (минимум): 1 301
Σ	Вкупно: 5 027	Вкупно: 4 504

Забелешка: Разликите во затворање на билансот се поради поедноставувања (прашина/фуми, растворен/неизреагиран C, внес на воздух и N₂, делумни оксиди и др.).

II. Енергетски биланс за ЕАП (kWh/t FeMn)

1. Претпоставки и основни формули

Референтна основа: 1 t FeMn.

Основна формула за специфична електрична енергија:

$$SEC_{el} \text{ (kWh/t)} = \bar{P} \text{ (kW)} \cdot \text{ton (h)} / m(\text{FeMn}) \text{ (t)}$$

Во задачата се земаат типични вредности за НС FeMn во ЕАП:

Електрична енергија: $E_{el} = 3600 \text{ kWh/t}$

Корисна хемиска енергија (од реакции/СО пост-оксидација):
 $E_{chem, корисно} = 600 \text{ kWh/t}$

Вкупно влезна процесна енергија: $E_{in} = 4200 \text{ kWh/t}$

Влезна енергија	kWh/t	MJ/t
Електрична енергија E_{el}	3 600	12 960
Хемиска енергија (корисен дел) E_{chem}	600	2 160
Вкупно (E_{in})	4 200	15 120

2. Распределба на енергијата (затворен биланс – едукативно)

Ставка	%	kWh/t
Загревање/топење на метал (FeMn)	10%	420
Загревање/топење на троска	30%	1 260
Ендотермни реакции (редукција + CaCO ₃ разложување)	15%	630
Загуби со гасови и прашина	20%	840

Загуби преку сидови/кров/ладење + електроди	25%	1 050
Вкупно	100%	4 200

Напомена: Процентите зависат од однос троска/метал, температура на испуст, FeO во троска, затворање на печката и аспирацијата.

3. Индустриски пример – пресметка на kWh/t од мерни податоци

Примерни податоци: $\bar{P}=55.0 \text{ MW}$ $\text{ton}=3.00 \text{ h}$ $m(\text{FeMn})=40.0 \text{ t}$
 Помошни системи = 22 000 kWh/тура $\eta_{\text{tr}}=0.985$ $\eta_{\text{sec}}=0.970$

$$E_{\text{el prim}} = \bar{P} \cdot \text{ton} = 55\,000 \cdot 3.00 = 165\,000 \text{ kWh}$$

$$\text{SEC}_{\text{el prim}} = E_{\text{el prim}} / m = 165\,000 / 40.0 = 4\,125 \text{ kWh/t}$$

$$\text{SEC}_{\text{aux}} = 22\,000 / 40.0 = 550 \text{ kWh/t}$$

$$\text{SEC}_{\text{totalsite}} = (E_{\text{el prim}} + E_{\text{aux}}) / m = (165\,000 + 22\,000) / 40.0 = 4\,675 \text{ kWh/t}$$

$$\text{SEC}_{\text{bath}} \approx \text{SEC}_{\text{el prim}} \cdot \eta_{\text{tr}} \cdot \eta_{\text{sec}} = 4\,125 \cdot 0.985 \cdot 0.970 = 3\,941 \text{ kWh/t}$$

4. Прашања за студенти

1. Пресметај нова m (руда) ако $\eta(\text{Mn})$ се зголеми од 85% на 88%.
2. Ако содржината на MnO_2 во рудата е 40% (наместо 45%), колкава руда е потребна за 1 t FeMn?
3. Пресметај базичност $B = (\text{CaO}_{\text{total}}) / (\text{SiO}_2)$ на троската и предложи како да се промени со топител.
4. Од стехиометријата пресметај минимална маса на чист C за редукција на MnO_2 , Fe_2O_3 и SiO_2 (за металните количини). Спореди со внесениот C од коксот.
5. Од дадените мерни податоци за тура, пресметај $E_{\text{el,prim}}$ и $\text{SEC}_{\text{totalsite}}$, па дискутирај кои мерки би ја намалиле kWh/t.

АНЕКС А – Целосни пресметки (детално со формули и равенки)

Во овој анекс се прикажани сите пресметки во „чекор-по-чекор“ форма, со експлицитни формули, за да може студентот лесно да ја следи логиката и да ја провери секоја вредност.

A1. Состав на производ (1 t FeMn)

Дадено: $m(\text{FeMn})=1000 \text{ kg}$; $w(\text{Mn})=0.78$; $w(\text{C})=0.07$; $w(\text{Si})=0.015$; $w(\text{Fe})=\text{остаток}$.

$$m(\text{Mn})_{\text{metal}} = w(\text{Mn}) \cdot m = 0.78 \cdot 1000 = 780 \text{ kg}$$

$$m(\text{C})_{\text{metal}} = 0.07 \cdot 1000 = 70 \text{ kg}$$

$$m(\text{Si})_{\text{metal}} = 0.015 \cdot 1000 = 15.0 \text{ kg}$$

$$m(\text{Fe})_{\text{metal}} = 1000 - (\text{Mn} + \text{C} + \text{Si}) = 135.0 \text{ kg}$$

A2. Биланс на Mn → MnO₂ → руда

Формули:

$$m(\text{Mn})_{\text{шаржа}} = m(\text{Mn})_{\text{metal}} / \eta(\text{Mn})$$

$$w(\text{Mn}|\text{MnO}_2) = M(\text{Mn})/M(\text{MnO}_2)$$

$$m(\text{MnO}_2) = m(\text{Mn})_{\text{шаржа}} / w(\text{Mn}|\text{MnO}_2)$$

$$m(\text{руда}) = m(\text{MnO}_2) / x(\text{MnO}_2)$$

$$m(\text{Mn})_{\text{шаржа}} = 780/0.85 = 917.6 \text{ kg Mn}$$

$$w(\text{Mn}|\text{MnO}_2) = 54.94/86.94 = 0.632$$

$$m(\text{MnO}_2) = 917.6/0.632 = 1\,452 \text{ kg MnO}_2$$

$$m(\text{руда}) = 1\,452/0.45 = 3\,227 \text{ kg} \approx 3.23 \text{ t}$$

A3. Биланс на Fe → Fe₂O₃ во руда → FeO во троска

Формули:

$$m(\text{Fe})_{\text{шаржа}} = m(\text{Fe})_{\text{metal}} / \eta(\text{Fe})$$

$$w(\text{Fe}|\text{Fe}_2\text{O}_3) = (2M(\text{Fe}))/M(\text{Fe}_2\text{O}_3)$$

$$m(\text{Fe})_{\text{in}} = m(\text{руда}) \cdot x(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot w(\text{Fe}|\text{Fe}_2\text{O}_3)$$

$$m(\text{Fe})_{\text{troska}} = m(\text{Fe})_{\text{in}} - m(\text{Fe})_{\text{шаржа}}$$

$$m(\text{FeO}) = m(\text{Fe})_{\text{troska}} \cdot (M(\text{FeO})/M(\text{Fe}))$$

$$m(\text{Fe})_{\text{шаржа}} = 135.0/0.90 = 150.0 \text{ kg Fe}$$

$$w(\text{Fe}|\text{Fe}_2\text{O}_3) = (2 \cdot 55.85)/159.69 = 0.699$$

$$m(\text{Fe})_{\text{in}} = 3\,227 \cdot 0.08 \cdot 0.699 = 181 \text{ kg Fe}$$

$$m(\text{Fe})_{\text{troska}} = 181 - 150 = 31 \text{ kg Fe}$$

$$m(\text{FeO}) = 31 \cdot (71.85/55.85) = 39 \text{ kg FeO}$$

А4. Биланс на Si: $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si}$ и остаток SiO_2 во троска

Формули:

$$w(\text{Si}|\text{SiO}_2) = M(\text{Si})/M(\text{SiO}_2)$$

$$m(\text{SiO}_2)_{\text{ред}} = m(\text{Si})_{\text{metal}} / w(\text{Si}|\text{SiO}_2)$$

$$m(\text{SiO}_2)_{\text{in}} = m(\text{руда}) \cdot x(\text{SiO}_2)$$

$$m(\text{SiO}_2)_{\text{troska}} = m(\text{SiO}_2)_{\text{in}} - m(\text{SiO}_2)_{\text{ред}}$$

$$w(\text{Si}|\text{SiO}_2) = 28.085/60.085 = 0.467$$

$$m(\text{SiO}_2)_{\text{ред}} = 15.0/0.467 = 32 \text{ kg}$$

$$m(\text{SiO}_2)_{\text{in}} = 3\,227 \cdot 0.14 = 452 \text{ kg}$$

$$m(\text{SiO}_2)_{\text{troska}} = 452 - 32 = 420 \text{ kg}$$

A5. Нередуциран Mn како MnO во троска

Формули:

$$m(\text{Mn})_{\text{неред}} = m(\text{Mn})_{\text{шаржа}} \cdot (1 - \eta(\text{Mn}))$$

$$w(\text{Mn}|\text{MnO}) = M(\text{Mn}) / M(\text{MnO})$$

$$m(\text{MnO})_{\text{неред}} = m(\text{Mn})_{\text{неред}} / w(\text{Mn}|\text{MnO})$$

$$m(\text{Mn})_{\text{неред}} = 917.6 \cdot (1 - 0.85) = 137.6 \text{ kg Mn}$$

$$w(\text{Mn}|\text{MnO}) = 54.94 / 70.94 = 0.774$$

$$m(\text{MnO})_{\text{неред}} = 137.6 / 0.774 = 178 \text{ kg MnO}$$

A6. Разложување на варовник и пепел од кокс



$$m(\text{CaO}) = m(\text{CaCO}_3) \cdot 56 / 100 = 700 \cdot 0.56 = 392 \text{ kg}$$

$$m(\text{CO}_2) = m(\text{CaCO}_3) \cdot 44 / 100 = 700 \cdot 0.44 = 308 \text{ kg}$$

Пепел од кокс: $m(\text{пепел}) = m(\text{кокс}) \cdot w(\text{пепел}) = 1100 \cdot 0.10 = 110 \text{ kg}$

Влага од кокс: $m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{кокс}) \cdot w(\text{влага}) = 1100 \cdot 0.05 = 55 \text{ kg}$

A7. Вкупна троска (сува) – сумирање

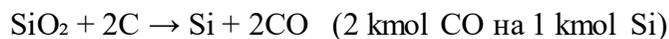
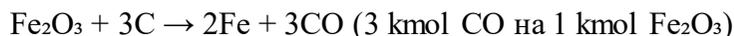
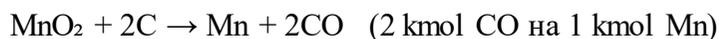
Вкупната троска (сува) се добива со сумирање на сите оксидни компоненти во троска.

Компонента	Маса (kg)
SiO ₂ (остаток од руда)	420
Al ₂ O ₃ од руда	194
CaO од руда	97
MgO од руда	97

MnO (нередуциран Mn)	178
FeO (нередуцирано Fe)	39
CaO од варовник ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO}$)	392
Пепел од кокс	110
Други оксиди	678
Вкупно троска (сува)	2 204

A8. Гасовит производ – минимален стехиометриски износ

Равенки:



Стехиометриски пресметки (kmol):

$$n(\text{Mn}) = m(\text{Mn}) / M(\text{Mn})$$

$$n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = n(\text{Fe}) / 2, \text{ каде } n(\text{Fe}) = m(\text{Fe})_{\text{полнеж}} / M(\text{Fe})$$

$$n(\text{Si}) = m(\text{Si}) / M(\text{Si})$$

$$n(\text{CO}) = 2 \cdot n(\text{Mn}) + 3 \cdot n(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 2 \cdot n(\text{Si})$$

$$m(\text{CO}) = n(\text{CO}) \cdot M(\text{CO})$$

$$n(\text{Mn}) = 780 / 54.94 = 14.197 \text{ kmol}$$

$$n(\text{Fe}) = 150.0 / 55.85 = 2.686 \text{ kmol}$$

$$n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = n(\text{Fe}) / 2 = 2.686 / 2 = 1.343 \text{ kmol}$$

$$n(\text{Si}) = 15.0 / 28.085 = 0.534 \text{ kmol}$$

$$n(\text{CO}) = 2 \cdot 14.197 + 3 \cdot 1.343 + 2 \cdot 0.534 = 33.491 \text{ kmol}$$

$$m(\text{CO}) = 33.491 \cdot 28 = 938 \text{ kg}$$

$$m(\text{CO}_2)_{(\text{варовник})} = 308 \text{ kg}; \quad m(\text{H}_2\text{O})_{(\text{влага})} = 55 \text{ kg}$$

$$\begin{aligned} \text{Вкупно гасови (минимум)} &= m(\text{CO}) + m(\text{CO}_2) + m(\text{H}_2\text{O}) = \\ &938 + 308 + 55 = 1301 \text{ kg} \end{aligned}$$

A9. Енергетски биланс – формули за пресметка на kWh/t од мерни податоци

Основни формули:

1) Енергија измерена на примар:

$$E_{\text{el,prim}} (\text{kWh}) = \dot{P}(\text{kW}) \cdot \text{ton}(\text{h})$$

2) Специфична потрошувачка:

$$\text{SEC}_{\text{el,prim}} (\text{kWh/t}) = E_{\text{el,prim}} / m(\text{FeMn})$$

3) Вкупно на локација:

$$\text{SEC}_{\text{totalsite}} = (E_{\text{el,prim}} + E_{\text{aux}}) / m$$

4) Приближно до бања:

$$\text{SEC}_{\text{bath}} \approx \text{SEC}_{\text{el,prim}} \cdot \eta_{\text{tr}} \cdot \eta_{\text{sec}}$$

5) Конверзија:

$$1 \text{ kWh} = 3.6 \text{ MJ}$$

Дополнително (едукативно): За затворен биланс се користи распределба на E_{in} по ставки (метал, троска, реакции, гасови, загуби). Во реални услови процентите се калибрираат со мерени температури, маси и анализи (особено FeO и MnO во троска).

4.8. Листа на кратенки, симболи и индекси

Ознака	Значење	Единица/забелешка
FeMn	Фероманган	Легура Fe–Mn
HC FeMn	Високојаглороден фероманган	High Carbon FeMn
ЕАП	Електролачна печка	Electric Arc Furnace
SEC	Специфична потрошувачка на енергија	kWh/t
SECel	Специфична електрична енергија	kWh/t
SECtotalsite	Вкупна специфична енергија на локација	kWh/t
SECbath	Специфична енергија до метална бања	kWh/t
Eel	Електрична енергија	kWh
Eel,prim	Електрична енергија мерена на примар	kWh
Eaux	Енергија на помошни системи	kWh
Ein	Вкупна влезна енергија	kWh/t или MJ/t
Echem	Хемиска енергија	kWh/t
\bar{P}	Средна активна моќност	kW или MW
ton	Време под напон	h
Mn	Манган	kg, kmol
Fe	Железо	kg, kmol
Si	Силициум	kg, kmol
C	Јаглород	kg
MnO ₂	Манган(IV)-оксид	kg, kmol

MnO	Манган(II)-оксид	kg
Fe ₂ O ₃	Железо(III)-оксид	kg
FeO	Железо(II)-оксид	kg
SiO ₂	Силициум диоксид	kg
Al ₂ O ₃	Алуминиум оксид	kg
CaCO ₃	Калциум карбонат	kg
CaO	Калциум оксид	kg
MgO	Магнезиум оксид	kg
CO	Јаглерод моноксид	kg, kmol
CO ₂	Јаглерод диоксид	kg
H ₂ O	Водена пареа	kg
N ₂	Азот	гасна фаза
m	Маса	kg
n	Количина на супстанција	kmol
M	Моларна маса	kg/kmol
w	Масен удел	–
x	Масен удел во руда	–
η	Извлекување (ефикасност)	– или %
Σ	Збир	–
B	Базичност на троска	–
η _{tr}	Ефикасност на трансформатор	–
η _{sec}	Секундарна електрична ефикасност	–
1 kWh	Конверзија во енергија	3.6 MJ

Поглавје 5 Силикоманган

Манганот и силициумот се клучни конституенти во производството на челик, како дезоксиданти, средства за десулфурација и легирни елементи. Силициумот е примарен дезоксидант. Манганот е послаб дезоксидант од силициумот, но ја зголемува ефикасноста, што се должи на формирање на мангански силикати и алуминати; исто така, служи и за десулфурација. Манганот се користи како легирен елемент во речиси сите типови на челици. Од особен интерес е модифирачкиот ефект врз системот железо-јаглерод на зголемување на тврдината на челикот.

Околу 93 % од целокупниот произведен манган е во облик на мангански феролегури. Типовите на FeMn се високојаглеродни (HC), среднојаглеродни (MC), нискојаглеродни (LC) и со многу ниска содржина на јаглерод (VLC), додека типовите на SiMn се среднојаглеродни (MC) и нискојаглеродни (LC). Единствен потрошувач на овие легури е индустријата за производство на челик. Но, ако се земе предвид дека просечната потрошувачка на манган за еден тон челик е околу 7 kg, се гледа дека се во прашање значителни количини.

За задоволување на потребите од манган и силициум производителите на челик имаат на располагање HCFeMn , SiMn и FeSi во мешавина која се раководи според спецификациите на јаглородот, силициумот и манганот. Најчесто се користи смеса од HCFeMn и FeSi75 , но постои тренд за користење на SiMn за сметка на другите два. Ова е примарно поради економски причини.

Економичноста на претопувањето на силикоманган се зголемува со минимизирање на загубите на манган во вид на метални вклучоци, како MnO растворен во трската и со производство на метал богат со силициум и со ниска содржина на јаглород. Најчесто, производството на SiMn е интегрирано со производството на HCFeMn , така што трската од добивањето на HCFeMn повторно се процесира при добивањето на SiMn . На овој начин се добива висок процент на принос на манган.

5.1. Производство на силикоманган

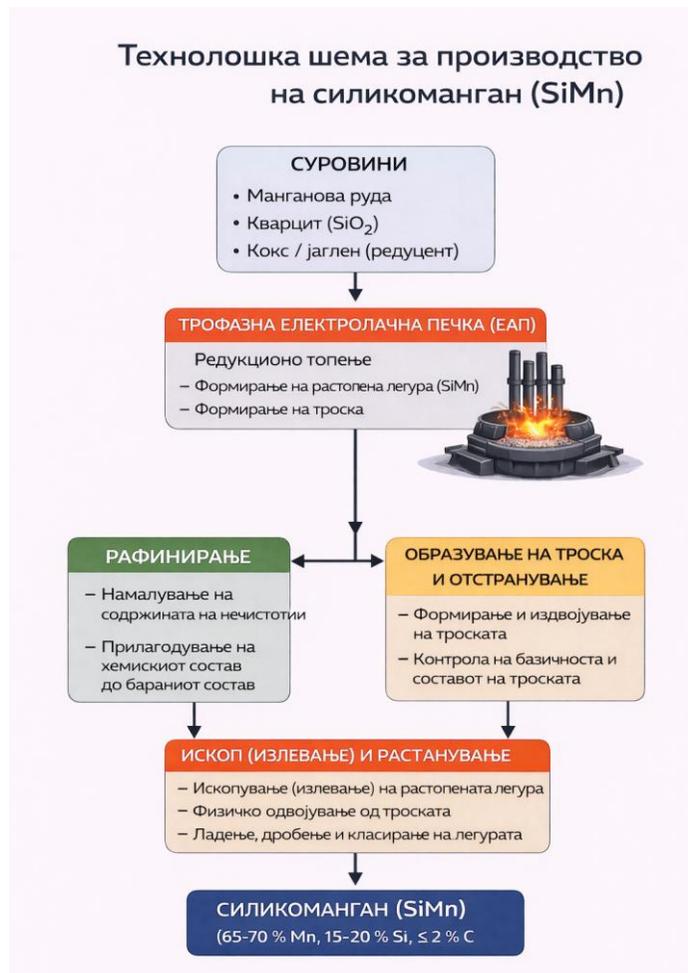
Силикоманганот се добива со јаглеродно-термиска редукција на оксидни суровини потопени во електролачни печки. Истиот тип на печки се користи и за FeMn и SiMn легури. Водењето на SiMn процесот е најчесто потешко од FeMn процесот поради тоа што се потребни повиски процесни температури. Големината на SiMn печките се движи од 15 до 40 MVA и дава од 80 до 220 тони на легура дневно.

Стандардниот силикоманган со 18 – 20 % Si и околу 70 % Mn се добива од смеса на HCFeMn троска со 35 – 40 % MnO, мангански руди, кварцит, претопи на (Fe)Si или типови со лош квалитет и кокс. Понекогаш се додаваат и мали количества на минерали кои содржат MgO, на пр., доломит $[CaCO_3 \cdot MgCO_3]$ или оливин $[(MgO)_2 \cdot SiO_2]$. Отпадната троска од процесот на добивање SiMn најчесто содржи од 5 до 10 % MnO. Нискојаглероден силикоманган со околу 30 % Si се произведува со подобрување на стандардната легура со додавање отпаден силициум од индустријата за добивање на феросилициум.

Манганските руди најчесто содржат непожелни елементи кои не можат да се отстранат при нивната екстракција и преработка. Од особена важност е фосфорот поради строгите барања во однос на овој елемент од индустриите за производство на FeMn и SiMn легури. Железото, фосфорот и арсенот полесно се редуцираат од манганот и поради тоа тие први преминуваат во металот. Поради ова, нивната содржина во финалната легура мора да се контролира со селекција на рудите. HCFeMn троската е многу чист извор на манган, бидејќи нечистотиите кои лесно се редуцираат од рудата се заземени од HCFeMn металот во претходната фаза на процесот. Содржината на нечистотиите, како фосфорот, во SiMn легурите поради тоа се контролира, не само преку селекција на манганските руди, туку и преку релативното количество на мангански руди и HCFeMn троската во смесата на суровини.

Процесна температура од 1600 до 1650 °C е неопходна за добивање метал со задоволително високо количество на Si и

отпадна троска со низок процент на MnO. FeMn троската има релативно ниска температура на топење (околу 1250 °C), во однос на онаа на манганските руди. Според тоа, голем дел на FeMn троската ќе тежнее кон пониски процесни температури. Кога Mn-руда ќе започне да се топи на приближно 1350 °C, таа ќе биде составена од мешавина од цврста и течна фаза, а цврстата фаза ќе биде MnO. Понатамошно загревање и редукција на 1350 °C и повисоки температури се неопходни, пред стопената руда и троската да се измешаат и да почнат слободно да течат. Поголем дел на Mn-руда во мешавината ќе даде повисоки површински и процесни температури во зоната на коксната постелка.

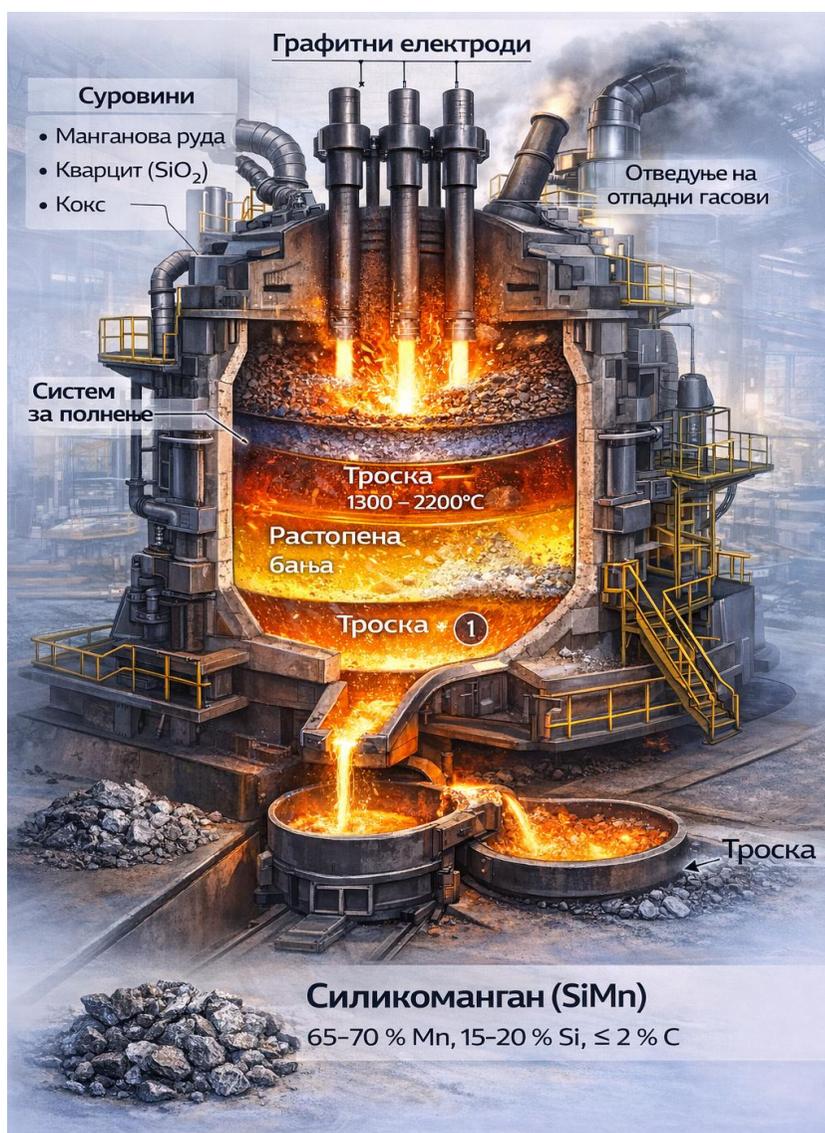


Специфичната потрошувачка на енергија за добивање на стандарден SiMn од мешавина на Mn-руда, HCFEMn троска и метални претопи богати со Si, најчесто е 3500 – 4500 kWh/t метал, во зависност од количеството на метални соединенија додадени во шаржата. Потрошувачката на енергија се зголемува со зголемување на содржината на Si во металот кој се произведува, и со количеството на троска по тон добиен SiMn. Секои следни 100 kg добиена троска дополнително ќе трошат околку 50 kWh електрична енергија. Околу 100 kWh по тон на метал можат да се заштедат ако фракцијата на руда од шаржата е редуцирана до MnO со CO гас добиен од процесот на топење во редукционата зона.

5.1.1 Топење

Во трофазната електролачна печка за производство на силикоманган процесот се одвива како континуирана карботермиска редукција на оксидите на манган и силициум во присуство на железо, сли. 5.1. Во печката се внесува шаржа составен од манганова руда, кварцит како извор на SiO₂ и кокс или јаглен како редукцент. По потреба се додава и флукс за регулирање на базичноста на троската. Шаржата постепено се спушта кон долниот дел на печката под дејство на сопствената тежина, формирајќи реакционен столб околу графитните електроди.

Електричната енергија се доведува преку трите електроди и во зоната на нивните врвови се создаваат високи температури, обично над 1800 °C. Во горниот дел од столбот се одвива сушење и претходна термичка подготовка на суровините, при што повисоките оксиди на манган постепено се редуцираат до MnO. Подлабоко во печката, во редукционата зона, MnO реагира со јаглеродот и се редуцира до метален манган, при што се ослободува јаглерод моноксид. Паралелно се одвива и редукција на SiO₂ до силициум, кој се раствора во металната фаза. Процесот е динамичен и зависи од температурата, парцијалниот притисок на CO и активноста на оксидите во троската.



Слика 5.1. Напречен пресек на пешка за производство на силикоманган.

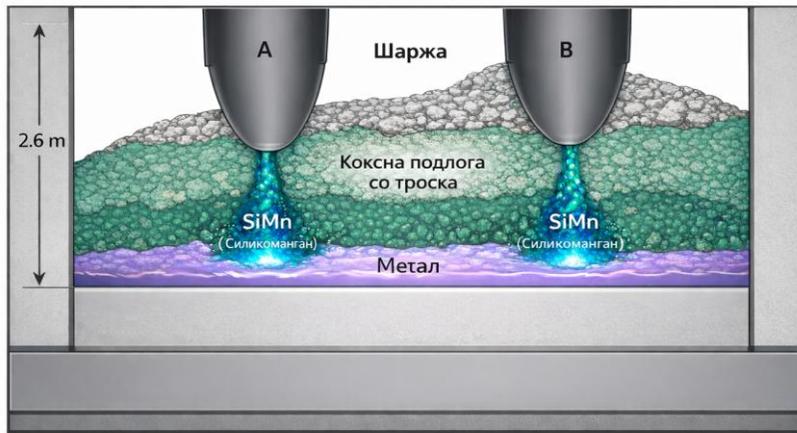
Во долниот дел на печката се формира растопена метална бања во која се акумулира легурата силикоманган. Манганот и силициумот се раствораат во присутното железо и се воспоставува рамнотежа меѓу металната и троската. Хемискиот состав на легурата се регулира преку соодносот на суровините, длабочината на

електродите и електричниот режим. Над металната бања се формира троска составена претежно од $\text{CaO-SiO}_2\text{-MnO}$ систем, која има улога да ги врзува нечистотиите, да ја заштити бањата од оксидација и да обезбеди термичка стабилност на процесот. Контролата на базичноста и содржината на MnO во троската е од суштинско значење за намалување на металните загуби.

Кога ќе се достигне потребниот состав и ниво на бања, се врши ископување на растопената легура преку посебен отвор. Металот се собира во садови, додека троската се одвојува посебно. По ладење, легурата се дроби и се класира според потребната гранулација. Целиот процес претставува сложена термодинамичка и кинетичка рамнотежа меѓу металната, троската и гасната фаза, при што енергетската ефикасност и правилната контрола на електричните параметри се клучни за стабилно и економично производство на силикоманган.

1. Процесни зони

Внатрешноста на печката може да се подели на две главни области; првата е зона на предгревање и предредукција, во која компонентите на шаржата се во цврста состојба и втората - зона на коксната постела, во која рудата, троската и средствата за хемиско прочистување се топат. Ова е прикажано на сл.5.2. Шемата се базира на скорешен ископ на трофазна 16 MW печка за добивање на SiMn . Печката е исклучена за време на редовна работа, со тоа што две третини на материјалот биле на пат кон нов циклус на истурање. Никакво надворешно ладење не е извршено. Главните суровини за процесот се Groote Eylandt гругчеста манганска руда, FeMn троска, кварц, еден дел на доломитен варовник и кокс. Процесот во печката бил добро воден пред исклучувањето. Металот содржи повеќе од 18% Si и троска со над 40% SiO_2 . Температурата на истурената троска се движела околу 1600°C . Со исклучок на неколку шаржи, шаржите на печката биле над 15 MW и време на операција над 95%. Поради ова, беше очекувано ископувањето да покаже внатрешност на печка со добро воден процес.



Слика 5.2. Зони во печка за производство на силикоманган.

Врвовите на електродите А, В и С беа 60, 110 и 50 cm над металната бања, соодветно. Поради тоа што водењето на процесот било релативно добро пред исклучувањето, се смета дека положба на електродниот врв на околу 60 cm е поволна за оваа печка. Врвот на електродата ќе биде на врвот од правилно пропорцираната коксна постела. Ако коксната постела стане премногу голема, коксот ќе се натрупва околу електродата, како што може да се види околу В електродата. Премногу кокс се акумулирал околу В електродата, што резултира со негова непожелна положба.

Под секоја електрода се наоѓа зона со релативно чиста троска и многу малку кокс. Исто така, ова е забележано при производство на HSFeMn , во индустриски и во мали експериментални размери. Дури и под електроди чија околина е богата со кокс, како во случајот В, постои област богата со троска и многу сиромашна со кокс.

Во просек, слободните материјали се натрупани на околу 20 cm над врвот на челичните одливки и облоги на печката. Земањето на примероци од шаржата е изведено рачно, за време на ископот, како и со земање на јадра по пат на дупчење. Примероците беа оценети визуелно, со XRD анализа, анализа на микропроби и со влажна хемиска анализа. MnO_2 рудата релативно рано се распаднала

до Mn_2O_3 . Слаба редукција на Mn_2O_3 со CO гас или со термално распаѓање се одвива пред да се јават првите знаци на растопена фаза во рудните честички и се забележани на ниво од 70 до 80 cm (ниво - растојание под облогата на печката). Позначајна редукција до MnO се забележува во ситниод дел на шаржата, како конституент со 10-15%, од грутчестиот дел. Се претпоставува дека ситниот материјал потекнува или од почетниот дел на шаржната мешавина, или е резултат на постапката на механичко ископување. Алтернативно објаснување може да биде и дека кртиот предредуциран материјал ($Mn_3O_4 + MnO$) сукцесивно се лупи од површината додека се одвива редукцијата на честичките на рудата. Изгледа дека не постои врска помеѓу степенот на редукција и растојанието од најблиската електрода или вертикалната длабочина на зоната на предредукција.

Главниот извор на Mn во шаржната мешавина за оваа SiMn печка е FeMn троска богата со MnO. Почетното топење и редукција на FeMn троската се одвива на 50 до 70 cm под врвот на облогата на печката. FeMn троската се редуцира до речиси финалниот состав на SiMn троската на ниво од 90 cm, пред да започне понатамошна редукција на Mn-рудата. Mn-рудата се редуцира одделно, а не преку растворање во првиот растоп на FeMn троската. Речиси сите редукции до метал со ниска содржина на Si и SiMn троска се завршуваат до ниво 146, кое го претставува почетокот на зоната на коксната постела и на околу 20 cm над врвот на соседната C-електрода.

Цврстиот кварц е присутен се до зоната на коксната постела и содржината на SiO_2 во примероците од троската од оваа област се движи помеѓу 40 и 45%. Очигледно е дека растворањето и паралелната редукција на кварцот се одвива во зоната на коксната постела и дека главната редукција на манган оксидот е завршена. Најверојатно е дека “собирањето” на Si во металот се одвива прилично брзо и дека настапува додека металот се движи надолу низ коксната постела кон металната бања. Просечната содржина на SiO_2 во испузната троска е 40.4%.

Само мали метални вклучоци со големина од околу 1 cm и помали се најдени на патот надолу, до ниво од 190 cm. Големината на поголемиот дел на метални капки е од редот на μm . Метал со околу 22% Si е најден само многу блиску до кварцните честички. На други места содржината на Si се движи меѓу 10 и 16%. Ова е наверојатно резултат на реакциите во зоната на коксната постела меѓу троската и металот, кои се одвиваат при ладењето, додека просечната содржина на силициум на испусниот метал е блиску до 19%.

Просечната содржина на Mn во испусната троска (околу 6%) е пониска во однос на примероците земени од зоната на коксната постела. Ова индицира дека се одвивале некои реакции меѓу троската и металот при ладењето. Оваа реакција е егзотермна и може да продолжи и по исклучувањето на процесот.

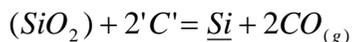
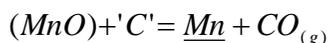
Поголемиот дел од металот е најден во металниот слој на дното од печката. Испусниот метал има однос на Mn/Fe од приближно 7. Ова е исто така најдено и во металниот слој, каде односот Mn/Fe е помеѓу 6 и 8. Ситните метални капки најдени во коксната постела имаат многу поголем Mn/Fe однос. Ова е најверојатно поради тоа што металот во коксната постела е “секундарен” продукт. Изгледа дека главниот дел на производениот метал се капки кои релативно брзо поминале низ коксната постела. Под металната бања е најдена смеса од карбиди, метал и преципитиран јаглерод.

5.1.2. Металургија на процесот

Главните оксидни компоненти во суровините за производство на силикоманган се: MnO, SiO₂, CaO, MgO и Al₂O₃. MnO и SiO₂ се парцијално редуцирани, додека постабилните оксиди како CaO, MgO и Al₂O₃ се сметаат за нередуцирачки и тие преминуваат директно во троската. Иако овие оксиди не учествуваат во процесот на редукција, тие се од голема важност за термодинамичките и физичките особини на троската.

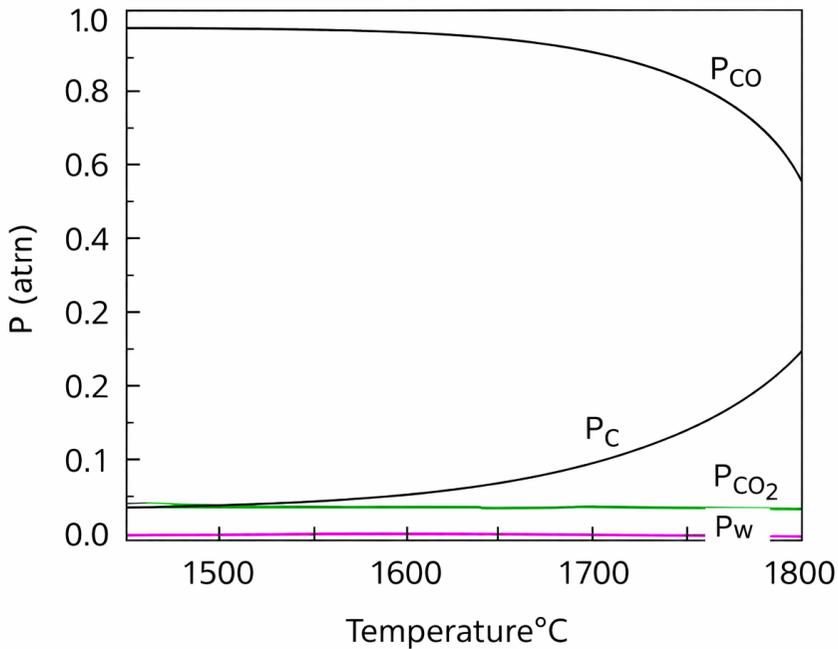
Распределбата на силициум и манган помеѓу јаглеродно заситените Mn-(Fe)-Si-C легури и MnO-SiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃ троски во рамнотежа со CO гас е резултат на одвивање истовремени реакции. Во процесот за производство на силикоманган температури можат да достигнат 1600 °C или повисоки, а се смета дека составот на металот и троската се приближува кон рамнотежа.

Главните рамнотежни реакции кои ја контролираат распределбата на силициум и манган помеѓу троската и металот се следните, било да се работи за легура на фероманган или силикоманган:



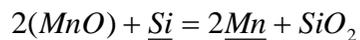
Заградите означуваат специја која е присутна во троската, а подвлечени се специите од легурата. 'C' е јаглерод, или како графит или како силициумов карбид, во зависност од содржината на Si во легурата. Графитот е стабилна фаза која коегзистира со течната Mn-Fe-Si легура, додека содржината на Si не достигне определена вредност, приближно 17 – 18 % Si, што донекаде зависи од температурата и содржината на Fe во легурата. При повисоки содржини на Si силициум карбидот е стабилна коегзистирачка фаза. Во следниот дел терминот „јаглеродно заситен“ или C_{sat} ќе се употребува за легура заситена со графит или силициум карбид.

За потполна троска/метал/гас рамнотежа е потребно истовремено воспоставување рамнотежа за двете реакции. И двете реакции се многу зависни од температурата и притисокот на CO на системот. Повисоки температури ќе даваат повисоки рамнотежни содржини на Si во металот и пониски содржини на Mn во троската. Нормално, притисокот на CO е доста близок до 1 atm во електролачните печки. Пресметаните парцијални притисоци на CO, SiO и Mn над Mn-Si-C_{sat} легурата во рамнотежа со троски заситени со SiO₂ се дадени на сл.5.3.

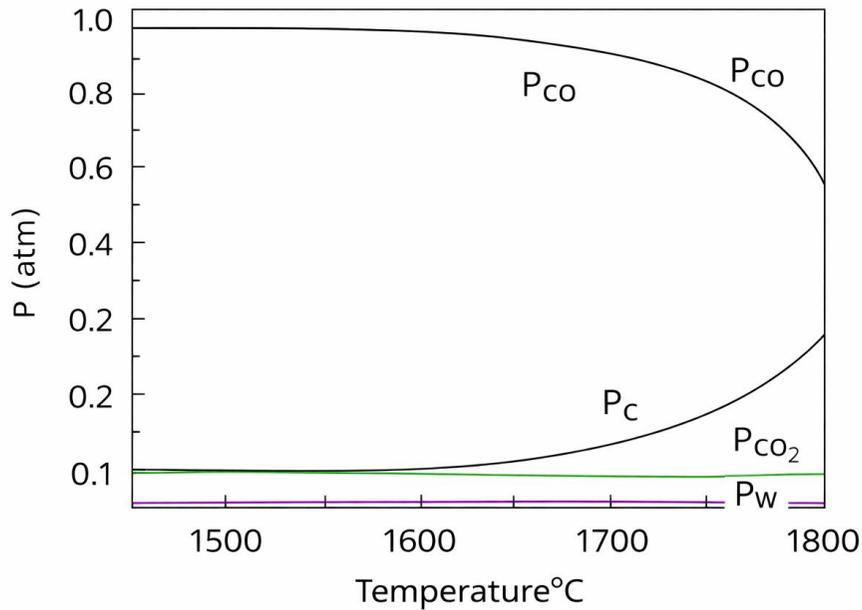


Слика 5.3. Пресметан парцијален притисок на $CO(g)$, $SiO(g)$ и $Mn(g)$ над $Mn-Si-C$ растоп.

Комбинацијата на двете реакции дадени погоре ја дава парцијалната троска/метал рамнотежна реакција, изразена како:



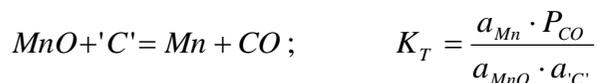
Оваа реакција е малку зависна од температурата и независна од притисокот и составот на гасната фаза. Состојбата на потполна и парцијална рамнотежа во овој систем е претходно дискутирана од страна на Динг и Динг и Олсен.



Слика 5.4. Пресметан парцијален притисок на CO(g), SiO(g) и Mn(g) над Mn-Si-C легура во рамнотежа со троска при $a_{SiO_2} = 0.2$ и $P = 1$ atm.

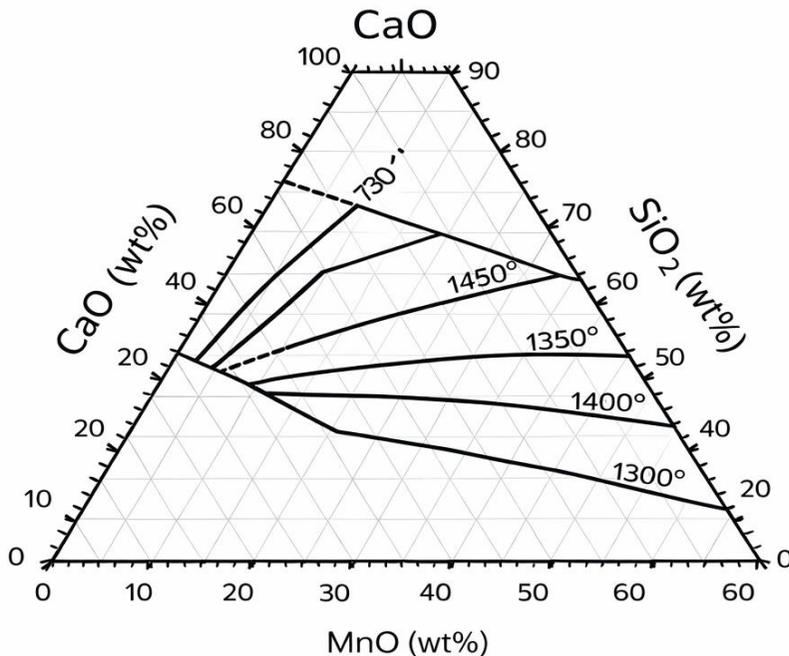
а. Распределба на манган

За добивање легури на силикоманган по пат на карботермиска редукција на оксидни руди се потребни високи процесни температури. SiMn троската е отпаден продукт, и загубите на манган, како MnO и во вид на метални вклучоци во троската, имаат значајни економски последици. При потполна рамнотежа следната равенка мора да биде задоволена:

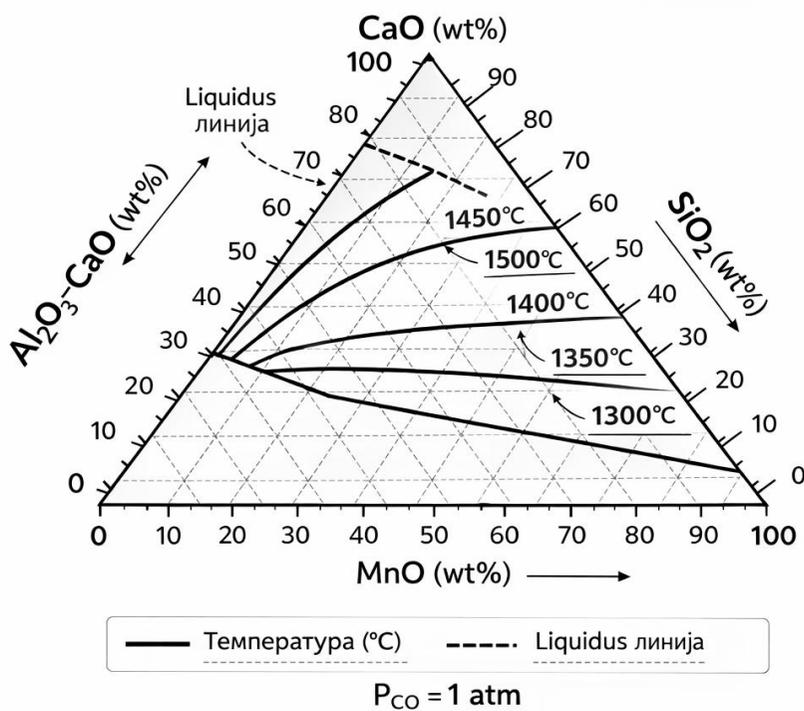


K_T е рамнотежна константа на температура T . Рамнотежната содржина на MnO во троската главно зависи од температурата, CO притисокот и, се разбира, од составот на троската, кој влијае врз коефициентот на активност на MnO.

На сл. 5.5. е прикажано влијанието на температурата и составот на троската врз рамнотежната содржина на MnO во тернерни MnO-SiO₂-CaO троски. Составите на троските по секоја крива се во рамнотежа со јаглеродно заситени легури при почетна температура и P_{CO} = 1 atm. Содржината на Si на рамнотежната легура ќе се менува со менувањето на активноста на силициумот по кривата. Содржината на MnO се намалува со зголемување на температурата и зголемување на содржината на CaO во троската. Рамнотежната содржина на MnO при 1600 °C и P_{CO} = 1 atm се редуцира од приближно 10 % во троски заситени со силициум до околу 3 % во троски со 60 % CaO и 40 % SiO₂. Сnižувањето на парцијалниот CO притисок ќе ја помести рамнотежната крива налево; истото го предизвикува и зголемувањето на рамнотежната температура.



Слика 5.5. Тернерен дијаграм на MnO-SiO₂-CaO троски во рамнотежа со Mn-Si-C легури при P_{CO} = 1 atm.



Слика 5.6. Влијание на додавањето на Al_2O_3 врз рамнотежниот состав на MnO - SiO_2 - CaO

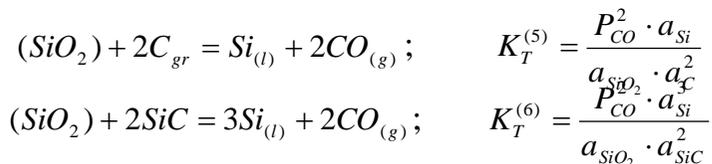
Влијанието на Al_2O_3 и MgO врз рамнотежните односи беше претходно оценето. Глиницата е карактеристична како амфотерен оксид. При додавањето во кисели троски, Al_2O_3 се однесува како базна компонента, ако се земаат предвид ниските MnO содржини, а додавањето во троски кои се побазични, ќе го даде спротивниот ефект. Ова е прикажано на сл. 5.6. Промената помеѓу базни и кисели троски се одвива при околу 45 % SiO_2 . За типична SiMn троска со околу 40 % SiO_2 вкупниот ефект на зголемувањето на Al_2O_3 (за сметка на CaO) ќе биде донекаде зголемена рамнотежна содржина на MnO во троската. Влијанието на MgO врз рамнотежните релации е помалку важно. Покажано е дека содржината на MnO во троската е малку зголемена кога CaO ќе се замени со MgO .

Содржината на MnO во индустриски SiMn троски најчесто се движи во граници од 6 до 10 %, додека рамнотежната содржина е околу 4 %. Една од причините за ова е тоа што индустриската троска

ќе содржи капки на SiMn метал. Содржината на Fe во овие метални вклучоци најчесто е означена како FeO во троската. Видливо количество од 0,3 % FeO одговара на содржина од 2,1 % MnO во троската ако односот Mn/Fe во металот е 7.

Корекцијата за металните вклучоци ќе ја доближи реалната содржина на MnO во троската кон нејзиниот рамнотежен состав. Причината поради која не се постигнува рамнотежа може да биде и недоволното време на контакт помеѓу металот, троската и цврстиот јаглерод во зоната на коксната постела.

б. Распределба на силициум



Според индустриските спецификации, содржината на Si во комерцијалните легури варира од 15 до 33 %. Максималната постигната Si содржина во стандарден SiMn процес е околу 20 – 22 % Si. За добивање повисоки содржини на Si е потребно легирање со Si или со FeSi легури. Редукција на силициум до рамнотежна состојба се одвива според која било од двете реакции; втората се применува кога содржината на силициум во металот на 1600 °C преминува 17 % во Mn-Si-C_{sat} легурите.

За единечна активност на C во однос на SiC и на CO имаме:

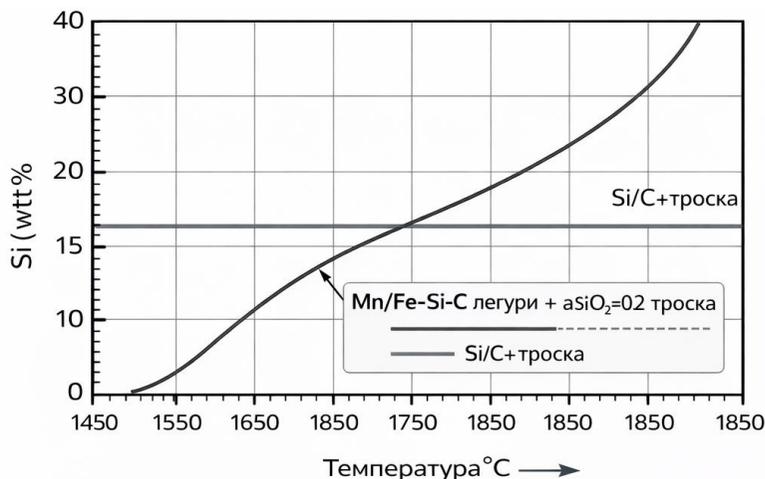
$$\text{стабилен графит:} \quad a_{Si} = K_T^{(5)} \cdot a_{SiO_2}$$

$$\text{стабилен силициум карбид:} \quad a_{Si} = \sqrt[3]{K_T^{(6)} \cdot a_{SiO_2}}$$

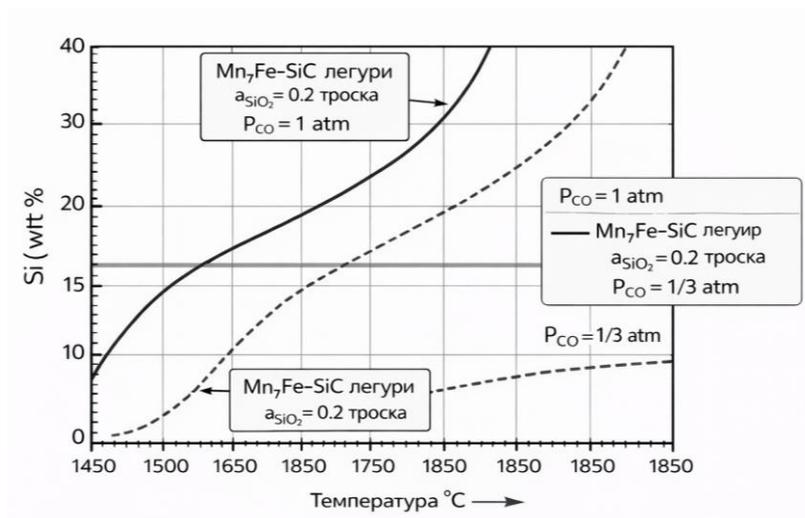
Според ова, за двете реакции содржината на Si во легурата ќе зависи само од температурата (K_T) и активноста на SiO₂.

Максималната содржина на Si во Mn-Si-C_{sat} легурите (со масен однос Mn/Fe = 7) е пресметана, претпоставувајќи дека активноста на SiO₂ = 2 и при вкупен притисок ($P_{CO} + P_{SiO} + P_{Mn}$) од една атмосфера. Како што е прикажано на сл.5.3., цијалните

притисоци на SiO и Mn се мали до 1700 °C, така што притисокот на CO е близок до заедничкиот. Резултатот е даден на сл.5.7., каде е прикажана рамнотежната содржина на Si во легурата во однос на температурите на редукција.



Слика 5.7. Рамнотежен содржина на Si во офункција од температурата за Mn7Fe-Si-C легури во рамотежа со троска каде што $a_{SiO_2}=0.2$. $P_{CO} = 1 \text{ atm}$.



Слика 5.8. Рамнотежна содржина на Si во Mn7Fe-SiC легури во рамнотежа со троска при $a_{SiO_2} = 0.2$; $P_{CO} = 1$ и $1/3$ атмосфера.

Односот Mn/Fe во металот и активноста на силициумовиот оксид во троската се типични за производството на SiMn. Како што може да се забележи, неопходната температура за достигнување на 20 % Si во легурата е околу 1640 °C, а за достигнување на 30 % Si е потребна температура од околу 1750 °C. Ако се намали притисокот на CO, на 1/3 од атмосферскиот со, на пр., разредување со азот, неопходните температури значително ќе се намалат, како што се гледа од сл.5.8.

Како што беше кажано, активноста на SiO₂ во системот на троската е многу важна за содржината на Si во легурата што се произведува. Линиите на изо-активноста на SiO₂ во системот SiO₂-CaO-Al₂O₃ се прикажани на сл.7. Линиите кои ја претставуваат активноста на силициумовиот оксид во троската се истите линии за константната силициумова активност во рамнотежната метална легура. Треба се има предвид дека образувањето на SiC ќе се одвива кога активноста на SiO₂ ќе премине приближно 0,2 на 1600 °C, без разлика на системот на троската и металот. Ова е нормална активност на SiO₂ во SiMn троските кои се во рамнотежа со металот кој содржи 18 – 20 % Si. Од горниот дел на сл.7. се повлечени прави линии, кои имаат константни CaO/Al₂O₃ односи, наречени R односи. Овој R однос е многу поважен во производството на SiMn, од т.н. базичен однос [(CaO+MgO)/Al₂O₃], кој се користи од страна на многу производители. Со користење на R односот која било содржина на MgO во троската треба да се додаде кон CaO во броителот. Овие линии се пресекуваат со линиите на изо-активност. Положбата на точките на пресек е определена од нивната содржина на SiO₂ и R односот на троската. Соодветните содржини на Si на легури кои се во рамнотежа и содржина на SiO₂ на троските се прикажани на сл.8. за различни R односи. Оваа релација се базира на претходна експериментална работа. Содржината на силициум во легурите брзо се зголемува со зголемување на SiO₂ во троската, до околу 18 – 20 % Si. Потоа следува бавно зголемување, сè додека не се достигне заситување со силициум. Промената на наклонот на

кривите е резултат на замената на јаглерод со силициумов карбид, како стабилна фаза која содржи јаглерод.

5.2. Прашања и одговори

- 1. Што е фероманган?**
 - Легура Fe–Mn со $>20\%$ Mn.
- 2. Како се нарекуваат легурите со $<20\%$ Mn**
 - Сјајно железо.
- 3. Кога е добиен фероманган, а кога метален манган?**
 - Фероманган 1774 г., метален Mn 1894 г. (алуминотремија).
- 4. Кои се главни примени на фероманган?**
 - Дезоксидација, десулфурација, легирање челик.
- 5. Како Mn влијае на челикот?**
 - Ја зголемува тврдоста и отпорноста на абеење.
- 6. Кои се модификациите на Mn и температурните интервали?**
 - α : $0 - 727\text{ }^\circ\text{C}$; β : $727 - 1101\text{ }^\circ\text{C}$; γ : $1101 - 1137\text{ }^\circ\text{C}$; δ : $1137 - 1244\text{ }^\circ\text{C}$.
- 7. Кои модификации имаат кубна решетка?**
 - α и β .
- 8. Што покажува системот Mn–Fe за мешливост?**
 - Fe и Mn се целосно мешливи (течно и цврсто).
- 9. Дали Mn гради соединенија со Fe?**
 - Не.
- 10. Кои оксиди ги гради Mn со O_2 и кој е стабилен на високи T?**
 - MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO; стабилен на високи T е MnO.
- 11. Колку карбиди на Mn се спомнати и наведи ги?**
 - Пет: Mn_{23}C_6 , Mn_7C_2 , Mn_3C , Mn_5C_2 , Mn_7C_3 .
- 12. Кои силициди се формираат во Mn–Si и кој е најстабилен?**

- Mn_2Si , $MnSi$, Mn_2Si_3 ; најстабилен е $MnSi$.
13. **Што е поважно: стабилност на силициди или карбиди?**
- Силицидите се постабилни од карбидите.
14. **Кои главни видови фероманган се произведуваат денес?**
- Високо, средно, нискојаглероден $FeMn$ + силикоманган (и нискојаглероден силикоманган).
15. **Кој е најважниот Mn -минерал и колку Mn содржи?**
- Пиролузит (MnO_2) со 63,2 % Mn .
16. **Каде има големи резерви Mn -руда (според текстот)?**
- Русија, ЈАР, Бразил, Еквадор, Индија, Турција.
17. **Кој однос $Fe:Mn$ во рудата е потребен за 80 % $FeMn$?**
- 1:8.
18. **Кој однос $Fe:Mn$ може да биде доволен за 70 % $FeMn$?**
- 1:7.
19. **Какво е ограничувањето за фосфор?**
- Дозволено: 0,0035 % P на секој 1 % Mn .
20. **Во кој опсег може да варира Si во рудата?**
- Од неколку % до 30 %.
21. **Кои типични оксиди (нечистотии) се наведени во Mn -рудата?**
- Al_2O_3 (1 – 2 %), CaO (1 – 3 %), MgO (0,2 – 1,0 %).
22. **Кои суровини/додатоци се користат покрај Mn -руда?**
- Железна руда, CaO /доломит (топители), кокс (редуценс).
23. **Зошто се врши агломерација/пелетизација/синтерување?**
- За соодветна гранулација, подобра порозност и стабилен режим во печка.
24. **Што се додава при синтерување?**

- Гориво (ситен кокс/јаглен/гас) + топител (вар/доломит).
25. **Две клучни предности од синтерување/агломерација?**
- Помалку гасови, поголемо искористување, подобра порозност/проток на гас.
26. **Што е карботермиски процес во FeMn?**
- Редукција со јаглерод за добивање високојаглероден фероманган.
27. **Во кои печки се изведува карботермиското добивање?**
- Во висока печка или електролачна печка.
28. **Кој е основниот редукционен оксид при добивање јаглероден FeMn?**
- MnO (вишите оксиди преминуваат во MnO).
29. **Кои повисоки Mn-оксиди дисоцираат при високи T?**
- $MnO_2, Mn_2O_3, Mn_3O_4 \rightarrow (кон) MnO + O_2$.
30. **Зошто редукција на MnO со CO е тешка при стандардни услови?**
- Термодинамички неповолна (ΔG° споредба со CO/CO₂).
31. **Што значи дека CO може да стане оксиданс?**
- Може да доведе до оксидација на Mn преку $Mn + CO_2 \rightarrow MnO + CO$ (при одредени услови).
32. **Кои две реакции се клучни за редукција на MnO со C?**
- $2MnO + 2C \rightarrow 2Mn + 2CO$; и редукција со карбидизација (кон Mn₃C).
33. **Зошто FeMn тешко се добива со ниска содржина на C при нормален притисок?**
- Бидејќи се формира манганов карбид (Mn₃C).
34. **Како присуството на Fe ја олеснува редукцијата на MnO?**
- Mn се раствора во Fe и се поместува рамнотежата (редукција започнува на пониска T).

35. Кои се реакции за редукција на FeO и на кои T?

- $\text{FeO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$ (650 – 700 °C); $\text{FeO} + \text{C} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}$ (950 – 1000 °C).

36. Како се распределува фосфорот при редукција (приближно)?

- ~60 % во легура, ~10 % во троска, ~30 % испарува.

37. Зошто троската е критична за квалитетот на феролегурата?

- Од неа зависат квалитет, потрошувачка на кокс, стабилност на процесот.

38. Кои системи на троската се најважни за FeMn?

- FeO–MnO; MnO–SiO₂; MnO–FeO–SiO₂.

39. Зошто се додава CaO (вар) во троската?

- За врзување на SiO₂ и намалување на MnO (помали загуби на Mn и подобра редукција).

Поглавје 6 Фероникел

Феролегурите најчесто се употребуваат како главни легури во индустријата на железо и челик, бидејќи тоа е најекономичниот начин за внесување легирни елементи во растопениот челик. Освен ова, специјалните феролегури, исто така, се потребни за производство на алуминиумски легури и како основен материјал во специфични хемиски индустрии.

Како додатоци во производството на челик, феролегурите ги подобруваат својствата на челикот, особено силата на истегнување, абеењето и отпорноста на корозија. Ефектот на подобрени својства на челикот при користење на феролегурите како легирен елемент повеќе или помалку зависи од следниве влијанија:

- промена на хемискиот состав;
- отстранување или врзување на штетните примеси, како што се: кислородот, азотот, сулфурот или водородот;

- промена во природното својство на оцврстувањето, на пример: кристализирањето.

Во зависност од суровината која се употребува (дали е примарна или секундарна) производството на феролегурите може да се одвива како примарен или секундарен процес. Основниот механизам на двата процеса може да се прикаже на следниов начин:

1. Примарен процес

Оксидо-метална руда + Fe-руда / старо Fe + редуценс =
Феролегури + оксидиран редуценс + троска

2. Секундарен процес

Стари метални отпадоци + старо Fe = феролегура

Денес, феролегурите главно се произведуваат со карботермиска или со металотермиска редукција на оксидни руди или концентрати. Најважен процес е карботермиската редукција во која јаглеродот во форма на метален кокс, јаглен или кумур се употребува како редукционо средство. Во високата печка коксот, исто така, е потребен и како гориво.

Металотермиската редукција главно се изведува со силициум или алуминиум како редукционо средство.

Следниве хемиски равенки ни ги покажуваат основните принципи на карботермиското и металотермиското производство:

1. Карботермиска редукција:

Метален оксид + јаглен = метал + јаглен монооксид

2. Силикотермиска редукција:

Метален оксид + силициум = метал + силициум оксид

3. Алуминотермиска редукција:

Метален оксид + алуминиум = метал + алуминиум оксид

Во зависност од нивното производство, феролегурите можат да се поделат на две основни категории – главни и специјални легури.

Главните феролегури (Fe–Cr; Fe–Si; Fe–Mn; Si–Mn и Fe–Ni) учествуваат со околу 90 % од севкупното производство на феролегурите во земјите од Европската Унија. Во споредба со главните феролегури, производството на специјални феролегури е далеку помало.

Специјалните феролегури (Fe–V; Fe–Mo; Fe–W; Fe–Ti; Fe–B; Fe–Nb) најчесто се употребуваат во железната, челичната и леарската индустрија. Покрај ова, специјалните феролегури сè повеќе се употребуваат и во другите индустриски сектори, т.е. алуминиумската и хемиската индустрија.

Фероникелот најчесто се користи како главна легура при производство на железо и челик. Се произведува во форма на легура бидејќи најекономично е легирниот елемент да се внесе во течниот челик во форма на фероникел. Во светот денес се произведува фероникел со различен состав. Содржината на никелот може да се движи од 16 до 40 %.

Процесот на топење во електролачна и ротациона печка денес се користи универзално при производството на фероникел од оксидни руди; *Nippon Mining* ја затвори последната висока печка за производство на фероникел во Сагонсеки, Јапонија, во 1985 година. Варијации на процесот на производство на фероникел во електролачни печки, кои беа развиени во 1950 година од страна на *Ugine* (Франција) и од страна на *Falconbridge* во 1960 година, овозможија постигнување многу поселективно производство на фероникел и, соодветно на тоа, добивање производи со повисок степен на никел од посиромашни руди кои содржат никел.

Првите комерцијални електролачни печки, со снага од 10 MVA, се инсталирани во 1958 година во топилницата *Doniambo* во Нова Каледонија. Најголемите печки кои во 1989 година работеле се

од 51 MVA во *Cerro Matoso* во Колумбија и од 60 MVA во *Pacific Metals* во Хачинохе, Јапонија.

Во Македонија, фероникел се произведува во топилницата во Кавадарци. Содржината на никелот и останатите компоненти на легурата најмногу зависат од: влезните суровини, технолошката постапка, барањата на нарачателот и др.

6.1. Производство на фероникел (Fe–Ni)

Фероникелот (Fe–Ni), исто како и ферхромот (Fe–Cr), претставува главен легирен елемент во производството на не’рѓосувачки челици. Главна суровина за производство на фероникел е латеритната руда, која е карактеристична поради својот релативно низок процент на никел (1,2 – 3 %) и висок процент на влага (до 45 %), заедно со хемиски врзаната вода во форма на хидроксида.

Покрај латеритната руда, како секундарна суровина во производството на фероникел се користат кокс или јаглен, кои служат како редуционо средство, бидејќи производството на Fe–Ni се одвива по карботермиска постапка. Дополнително, фероникел може да се произведува и од секундарни суровини, како што се истрошени катализатори и мил од галванизација.

6.1.1. Производство на Fe–Ni од примарни суровини

Производството на фероникел од примарни суровини најчесто се изведува со ротирачка печка – електропечка процес.

- **Сушење**

Бидејќи суровината содржи значителна количина на вода, првиот чекор е сушење. Тоа се одвива во ротирачка сушара под дејство на директен пламен, при што влагата се намалува од 45 % на околу 15 %. Сушење под 15 % не се препорачува, бидејќи тоа може да предизвика зголемено создавање прашина во понатамошниот процес на калцинација и топење.

- **Хомогенизација**

По сушењето следува хомогенизација, при што различни видови на руда се мешаат со кокс и со прашина од пелетизацијата, која претставува повратен материјал од главниот процес.

- **Калцинација и предредуција**

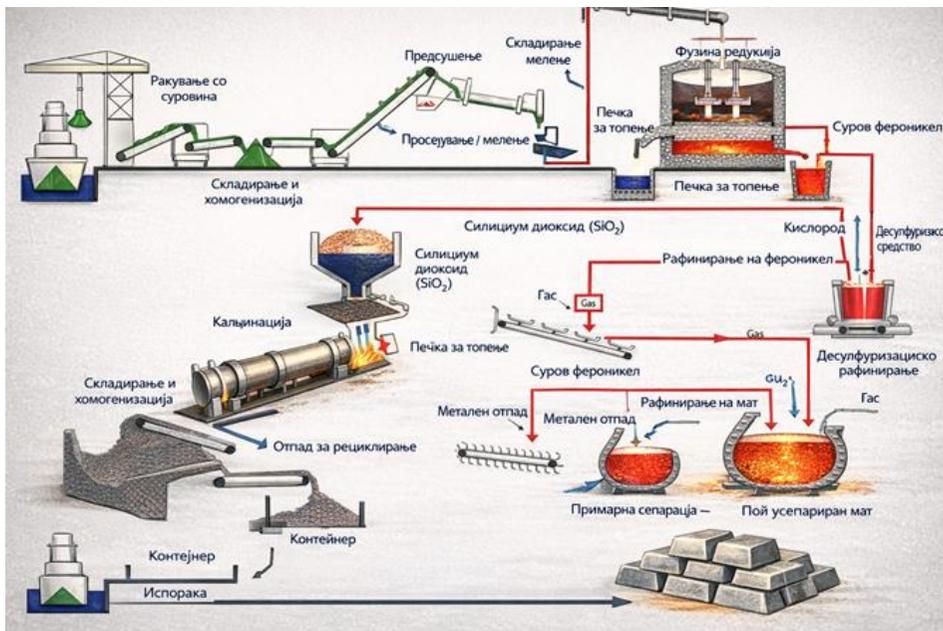
Подготвената сува смеса потоа се внесува во ротирачката печка. Таа има двојна улога: да ја изврши дехидратацијата на рудата со калцинација и да обезбеди предредукција на оксидите на никел и железо. Процесот се одвива на температура од околу 900 – 1000 °С.

Како резултат, суровината што излегува од печката содржи приближно 40 % никел во метална форма, додека железото е присутно претежно во вид на Fe(II) оксиди.



Слика 6.1. Процес за производство на фероникел

Денес, добивањето на Fe–Ni се одвива само во електролачни печки. Во електролачната печка операцијата на редукционо топење се изведува со комбинација од:



Слика 6.2. Технолошка шема за производство на фероникел

Температурата на топење на троската во процесот на Fe–Ni строго зависи од содржината на FeO. Поради ова, начинот на работа на печката се менува во зависност од тоа дали температурата на топење на троската е над или под температурата на топење на металот:

- Ако температурата на топење на троската е повисока од температурата на металот, печката лесно може да работи покриена. Во овој случај врвовите на електродите не се вронени во троската, и последната редукција на оксидите на никел и железо најчесто се одвива во топлата шаржа што го покрива слојот на троска.
- Ако температурата на топење на троската е пониска од температурата на металот, процесот е потежок за водење. За да се

постигне температура на топење на металот, електродите треба да се вронат длабоко во слојот од троската. Највисоката температура во течната фаза се постигнува околу врвовите на електродите, каде што се одвива топењето на границата троска/метал.

За редуција на оксидите на никелот, обично шаржата содржи поголемо количество јаглерод од теоретски потребното. Ова, исто така, го зголемува количеството на железо што ќе биде редуцирано и влијае на крајната содржина на јаглерод во суровиот фероникел. За намалување на содржината на железо и јаглерод се изведува рафинирање на фероникелот.

Некои нови процеси го избегнуваат класичното рафинирање:

- ***Ugine Fero–Nickel процес***



Слика 6.3. Ugine Fero–Nickel процес

Не се додава редуценс; лектролачната печка произведува растопена руда која се редуцира до Fe–Ni со додавање Fe–Si во понатамошната обработка во реакционен лонец.



Слика 6.4. Falcondo Ferro–Nickel процес

Произведениот Fe–Ni по конвенционален процес понатаму треба да се рафинира. Покрај редуцијата на оксидите на железо и јаглерод, вклучоците како сулфур, силициум и фосфор се отстрануваат. За рафинирање се користи различна опрема:

- реакционен лонец за мешање,
- индукциона печка,
- електролачна печка,
- кислороден конвертор.

Рафинираниот Fe–Ni се лее во инготи или се гранулира под вода.

Излезни гасови од ротирачка печка, електролачна печка и рафинирање се третираат преку системи за намалување на загадувањето. Прашината може да се пелетизира и рециклира во станицата за мешање на суровини.

6.1.2. Производство на Fe–Ni од секундарни суровини

Fe–Ni може да се произведува и од талози кои содржат никел како секундарна суровина, најчесто истрошен катализатор од производство на масло. Тие талози се согоруваат во рото-печка, со цел концентрирање на содржината на никел како никел оксид во форма на прав. Правот се чисти во мембрански филтер кеси, каде што собраниот прав се користи како суровина во процесот на топење. Понатаму, производството на Fe–Ni се изведува во електролачна печка; растопената легура се истура, се гранулира со вода и се пакува.

6.2. Производство на Fe–Ni во ротирачка печка

Во почетокот, ротирачката печка имаше ограничена функција на сушење и дехидратација на рудата, со температура на работа до 700 °C. Топлиот калцинат се мешаше со редуценс (обично јаглен) и се пренесуваше во електролачната печка, каде што се одвиваше редуцијата на металите.

Во електролачната печка калцинираната руда се топи со редуценс за да се создадат одвоени слоеви на троска и фероникел.

Руди од Нова Каледонија, со високи содржини на магнезиум и силициум (2,5 % Ni; 10 – 15 % Fe), не бараат дополнителен топител за создавање троска. Целиот никел и 60 – 70 % од железото во рудата се редуцираат до метал за добивање фероникел со околу 20 % Ni. Потрошувачката на енергија во електролачната печка во овој процес е 2,0 – 2,2 GJ/t сува руда (550 – 600 kWh/t).



Слика 6.5. Ротирачка печка за производство на фероникел

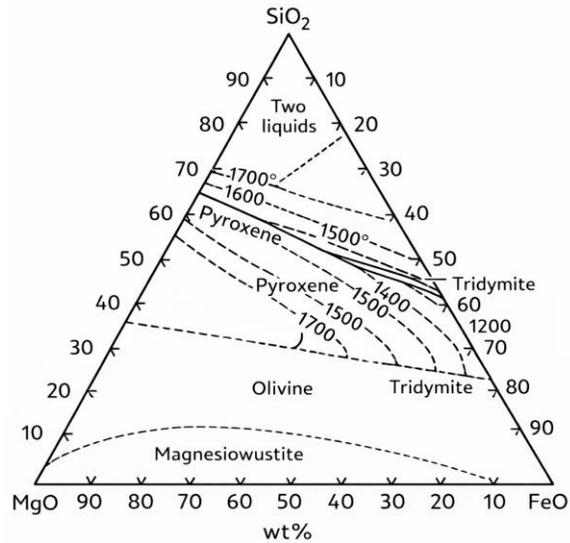
Со понатамошен развој на процесот и неговата примена за поширок спектар на никелови латеритни руди, беа направени

подобрувања во дизајнот и оперативната техника. Работната температура на ротирачката печка се зголеми на 900 – 1000 °C. Во рудата се додава редуценс со цел да се обезбеди поголем процент на дехидратација и делумна редукција на металот во самата печка. Како резултат на тоа, потрошувачката на енергија во електролачната печка се намали на 1,8 – 2,0 GJ/t (500–550 kWh/t).

Степенот на редукција кој се постигнува во печката зависи од составот на рудата и реактивноста на редуцентот. Железните и никеловите силикатни минерали се генерално помалку реактивни од никеловите оксидни минерали. Обично најреактивни редуценси се лигнитот и дрвениот јаглен, додека јаглените со висока содржина на волатили се пореактивни од оние со пониска содржина на волатили, антрацит или кокс. Според тоа, при оптимални услови, до 40 % од никелот се редуцира до метал во ротирачката печка, додека железните оксиди се редуцираат до железо (II) оксид (FeO).

Во електролачната печка шаржата мора да биде загреана на 1400 – 1650 °C за да дојде до одвојување на троската и металните фази. Енергијата што е неопходна за топење на шаржата се обезбедува со зрачење од електричните лачи околу врвовите на електродите и со топлината добиена од електричниот отпор на троската, поради течењето на струјата низ слојот од троската помеѓу електродите. Бидејќи електричниот отпор на металниот слој е многу помал од оној на троската, многу малку топлина се генерира во металниот слој. Заради тоа, металот добива топлина по пат на кондукција и конвекција од слојот на троската. Преносот на топлина е оптимален кога температурната разлика помеѓу слоевите на троската и металот е најмалку 100 °C.

Начинот на работа на електролачната печка најмногу зависи од температурата на топење на троската. Освен за лимонитните руди, каде содржината на алуминиум оксид и вар има големо влијание, температурата на топење на троската за дадена руда може да се одреди од FeO-MgO-SiO₂ рамнотежниот фазен дијаграм (слика 6.6).



Слика 6.6. Тернерен дијаграм FeO-MgO-SiO₂

Кога односите на масите на SiO₂/MgO се помали од 2:1, температурите на топење на троската се главно независни од содржината на FeO (слика 6.6). При големи односи на масите на SiO₂/MgO, троските се блиску до заситување со SiO₂, па температурите на топење на троската се функција од содржината на FeO. Високите содржини на железо, кои се јавуваат обично кај рудите со помала содржина на магнезиум, резултираат во формирање на висококорозивни троски со ниска температура на топење (1350 – 1450 °C). Бидејќи користењето на магнезиум или силициум е обично неекономично, проблемот на троските со ниска температура на топење мора да се надмине со подобрување на работниот режим на печката.

Работата со електролачната печка е наједноставна кога температурата на топење на троската е повисока од температурата на топење на металот (1300 – 1400 °C).

Кај ваков систем, печката работи со покриена бања (слика 6.7). Шаржата од топла руда се доведува на слојот од стопена троска,

и тогаш електродите не се вронуваат во слојот од троска. Под овие услови, повеќе редуциони реакции се случуваат во слојот на топла шаржа пред таа да се стопи.

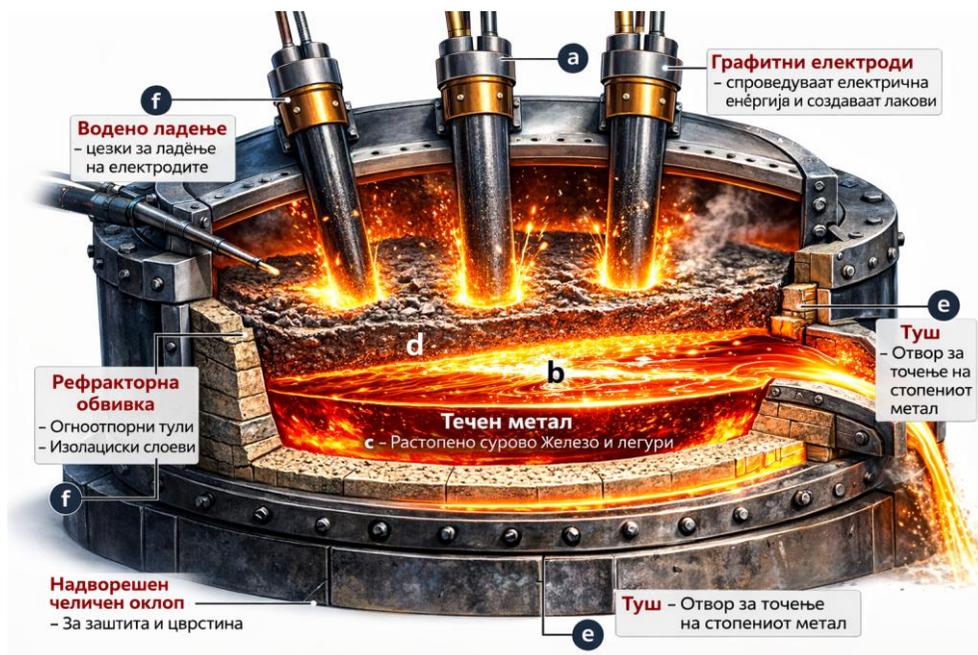
Лимонитните руди со висока содржина на железо, кои создаваат троски со температура на топење многу пониска од температурата на топење на металната фаза, можат да се топат ако растојанието помеѓу електродните врвови и површината на контакт троска–метал значително се намали. Затоа, електродите мораат да (слика 6.7) се вронат длабоко во слојот на истопена троска. Така се создава вертикален температурен градиент во слојот од троска, со највисока температура околу електродните врвови.

Во вакви услови, можно е печката да работи при температура на излевање на металот повисока од температурата на излевање на троската. Сепак, длабокото вронување на електродите во троската резултира во реакција помеѓу јаглеродот од електродите и металните оксиди во троската, со ослободување на јаглероден моноксид околу електродите. Ослободувањето на гасови ја прави работата со покриени кади непрacticalна, и бара работа со отворени кади каде површината на троската е изложена околу електродите.

Квалитетот на фероникелот произведен во процес на топење во електролачна печка може да се контролира преку количината на цврст редуценс кој се додава во процесот. При одредена количина на додаден редуценс, добивањето никел е најголемо, проследено со кобалт, додека она на железото во металната фаза е најмало. Главно, 60 – 70 % од железото се редуцира од силикатните руди, додека само 10 – 15 % од железото е редуцирано од лимонитните руди со висока содржина на железо.

Вообичаено, од силикатни руди се произведува фероникел до 25 % Ni, а од лимонитни руди фероникел до 15 – 20 % Ni. Загубите на никел во троската од електролачната печка при вакви услови се доста мали (0,1 % Ni во троската). Загубите на никел во троската растат со зголемувањето на содржината на никел, иако легури со 35

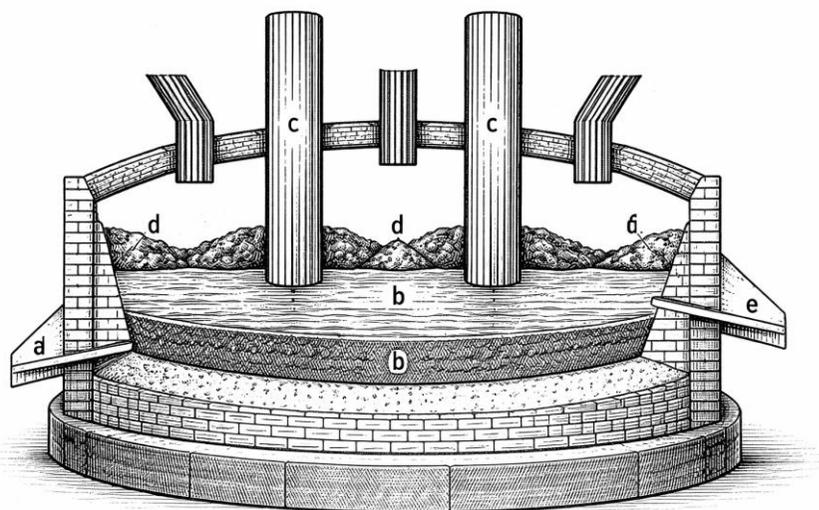
– 45 % Ni можат да се произведат нормално од повеќе руди без поголеми загуби (0,15 – 0,20 % Ni во троската).



Слика 6.7. Работа на електролачна печка со покривна бања:

При производство на фероникел со над 45 % Ni, загубите на никел во троската брзо растат. Кога се бара фероникел со поголема содржина на никел, производството на фероникел во електролачната печка може да се подобри со отстранување на железото со оксидација во троската која се носи во конвертор со кислородно дување, додека троската со висока содржина на никел се рециклира во електролачната печка. Фероникел со 90 % никел може да се добие во две етапи на рафинирање во конверторот.

Денешната индустрија покажува дека во светот се произведува фероникел на повеќе места и дека сите тие имаат одредени специфичности во производството.



Слика 6.8. Работа на електролачна печка со отворена бања:

а) Отвор за течен метал, б) Троска, с) Електроди, д) Цврста шаржа, е) Отвор за троска,

Во топилницата Донјамбо во Нова Каледонија, која била изградена во 1958 г., влажните руди внимателно се мешаат и се заштитуваат за да се произведе суровина за топење со просечен состав од 2,5 – 3,0 % Ni и Co, 20 – 28 % MgO, 15 – 20 % Fe₂O₃ и 30 – 40 % SiO₂. Рудата се меша со антрацит како редуценс и се загрева во ротациона сушара до 950 °C. Само мал процент на редуција се одвива во печката. Топлиот калцинат се пренесува во електролачна печка (една од осумте 10,5 MVA или три 33 MVA единици). Топењето се одвива во покриена бања, иако електродите се вронети околу 30 mm во слојот од троската. Потрошувачката на енергија е 90 MJ/kg Ni (2,35 GJ/t руда или 650 kWh/t руда), а потрошувачката на електроди е 1,5 kg/kg Ni (39 kg/t руда). Добивањето на никел и железо од рудата и процентот на нивно преминување во фероникел се 95 % и 50 % соодветно. Температурата на излевање на троската е 1550 – 1600 °C, додека металот се излева при 1450 °C. Троската која вообичаено содржи 0,1 – 0,2 % Ni се гранулира и одлага на депонија.

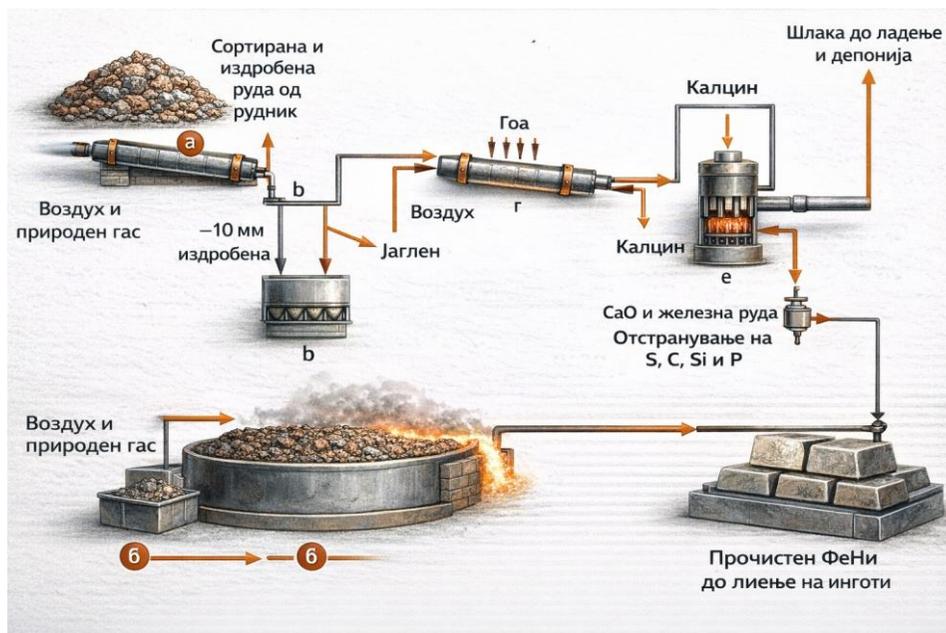
Суровиот фероникел содржи 24 % Ni, 69 % Fe, 2 % C, 3 % Si, 1,5 % Cu и 0,25 % S. Тој се лее во инготи за продажба или се десулфуризира и рафинира во висококвалитетен фероникел.

Сличен процес се користи и во трите јапонски топилници за фероникел: *Pacific Metals* во Хачиное, *Sumitomo* во Хјуга и *Nippon Mining* во Саганосеки, од *Morro de Niquel* во Бразил, од *PT Aneka Tambang* во Индонезија, и од *Cerro Matoso* во Колумбија. Сите овие обработуваат руди со релативно мал Ni/Fe однос од 6:1 или помалку.

Табела 6.1. Хемиски состав на руда и троска во различни технолошки производствени процеси во светот

	Состав на руда, %			Состав на троска, %			
		Fe	MgO	CuO ₂	FeO	CuO ₂	MgO
SLN	2,7	14-15	20-28	35-40	12	45	30
Hyuga	2,4	9-14	22-29	35-43	8	52	36
Morro de Niquel	1,25	6,5	30	43	7	20	30
Aneka Tambang	2,25	13	24	45	5	56	29
Cerro Matoso	2,9	14	15	46	22	59	20

Еден од поновите погони е *Cerro Matoso* (1982) кога се обработува руда со особено висок однос SiO₂/MgO од 3:1. Добиените кисели троски се покажале висококорозивни за огноотпорниот материјал на печката. Исушената руда (со 12 % влага) се меша со јаглен и се пелетизира пред да се внесе во ротационата сушара, слика 6.7. Ротационата печка работи на 900 – 950 °C со оксидна атмосфера и со редуирачки слој за да се постигне предредукција на 20 % од никелот во метал, и до 95 % од железниот оксид во FeO. Топењето се одвива во 51 MVA електрична печка. Фероникелот со над 40 % Ni се излева при 1420 – 1440 °C, додека троската која содржи 0,2 % Ni се излева при 1600 – 1630 °C. Фероникелот се рафинира до 43 % Ni пред да се излее во 22-килограмски инготи, или пред да се гранулира.



Слика 6.9. Топилница за фероникел *Cerro Matoso*

- **Производство на фероникел – „Ларко“ (Ларимна, Грција)**

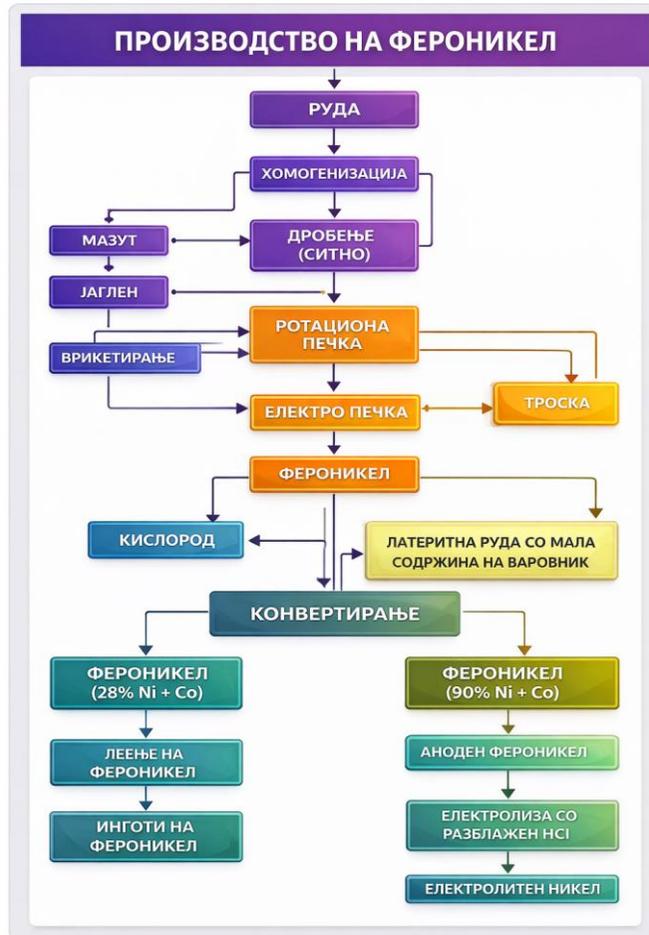
Работата на „Ларко“–Ларимна, Грција е пример за производство на фероникел од сиромашна лимонитна руда (1,3 % Ni, 31 – 35 % Fe).

Производството на фероникел во Ларимна, Грција започнало со работа во 1966 година. Технолошката шема за производство на фероникел е изработена од француска фирма.

Суровината што се користи е железна руда со состав:

- Ni = 1 – 1,2 %
- Fe = 37 %
- SiO₂ = 5 %

- $MgO = 2,5 \%$
- $Al_2O_3 =$ (остаток)



Слика 6.10. Технолошка шема за производство на фероникел ЛАРКО, Грција

Од шемата прикажана на слика 8 се гледа дека рудата, пред да влезе во печката, има посебен третман. Мелењето се изведува во два стадиума: прв стадиум – мелење до 65 mm, и втор стадиум – мелење до 12 mm. Така приготвената руда се меша со мазут, јаглен и лигнит во специјални барабани. Откако ќе се изврши брикетирање на

концентратот, брикетите се внесуваат во печката за предредукција на температура од 1200 °C, за време од 10 часа.

Во текот на предредукцијата, во печката по нејзината должина се одржува посебен режим на загревање и состав на димни гасови. Печката е со должина од 90 метри, дијаметар 4,2 – 5,2 метри, и нагиб 2 %. Брзината на ротација е 1,5 – 2 врт./мин. Производствениот капацитет на печката е 58 тони/час, што одговара на 45 – 48 т/час предредуциран материјал.

Топењето на предредуцираниот материјал се изведува во четири кружни електролачни печки со снага од 28 MW. Дијаметарот на печките е 12,2 m, а дијаметарот на електродите е 1,3 m. Печките се обложени со магнезитна обвивка. Сводот на печката, исто така, е обложен со огноотпорни тули.

Металот што се излева од електропечките има состав: Ni + Co = 14 – 17 %, C = 0,015 %, As = 0,2 %. Троската што се излева од печката оди на понатамошна доработка на нејзино гранулирање. Металот што се излева од електропечката е загреан на температура од 1793 °K, а троската на 1673 °K. Потрошувачката на енергија е 480 kWh/t шаржа.

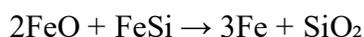
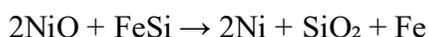
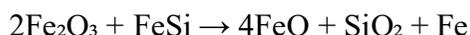
Извлекувањето на никелот од рудата на овој начин е 90 %. Понатаму, фероникелот се рафинира во вертикален кислороден конвертор. Легурата што се добива по рафинација има состав: Ni + Co = 28 %, C = 0,01 %, S = 0,06 %, As = 0,2 – 0,3 %, и примеси на S, P, Cu и Mn. Околу 30 % од производството на фероникел понатаму се доработува со продувување во конвертор и се добива 90 % фероникел. Овој метал се лее во аноди и се рафинира по пат на електролиза за да се добие високочист Ni.

- **Ugine – Фероникел процес**

Во електричните ротациони печки, обично се додава вишок на јаглерод во шаржата за да се обезбеди квантитативна редукција на никел оксидот. Како резултат на ова, железниот оксид се редуцира до метал дури и повеќе отколку што е потребно, намалувајќи го

степенот на фероникел и оставајќи голема количина на заостанат јаглород, обично 1 – 3 % во производот. Вишокот на железо и јаглород последователно се отстранува со оксидирање со воздух или кислород. Како последица на ова, процесот не е особено економичен во поглед на потрошувачката на енергија.

Поселективен метод на редуција на никел оксидот бил развиен од француската компанија Ужин во раните 50-ти години на минатиот век и комерцијално применет од страна на *Hanna Mining* во Ридл, Орегон во 1954 г. Во овој процес, рудата се суши и калцинира во ротациона печка и се топи во електролачна печка без додавање редуценс за да се добие растоп на железо и никел оксиди. Во електричната печка не доаѓа до одвојување на троската од металот. Стопената руда се носи во казанска печка каде се редуцира преку реакцијата со феросилициум при 1650 °C. Двете фази се мешаат со наизменично истурање од смесата од една во друга казанска печка. Никел оксидот и дел од железниот оксид се редуцираат до метал. Остатокот од железото се отстранува како троска.



Редуцираниот фероникел содржи 30 – 50 % Ni и многу малку јаглород и сулфур. Најголема нечистотија е фосфорот, кој се отстранува со оксидација со железна руда и со формирање троска со вар.

- **Фалкондо фероникел процес**

Производството на фероникел во *Falconbridge* во Доминиканската Република се изведува со сиромашни руди (1,5 % Ni, 17 % Fe, 24 % MgO и 35 % SiO₂) со помош на специјално развиен процес кој има за цел обезбедување поселективна редуција на никелот во однос на железото, отколку што е тоа возможно во

од печките е опремена со сопствен гасификациски реактор во кој нафтата со ниска содржина на сулфур се распрскува и согорува во недостаток на воздух за да се произведе редуцирачки гас ($\text{CO} + \text{H}_2$). Топлиот редуцирачки гас кој е загреан на $1250\text{ }^\circ\text{C}$ најпрво се лади до $1150\text{ }^\circ\text{C}$ пред да се внесе во шахтната печка низ примарните дувници. Гасот се движи нагоре, спротивно од насоката на движење на рудните брикети кои се шаржираат преку отворот на печката. Гасот ги редуцира никеловите оксиди до метал и железните оксиди до FeO . Еден дел од делумно изреагираниот гас се отстранува од врвот на печката, се меша со контролирана количина на воздух и повторно се внесува во печката низ секундарни вдувни системи кои се наоѓаат на $1,8\text{ m}$ над примарните. Овој проток му овозможува на горивото да ја исуши и калцинира шаржата во горниот дел на печката.

Топлите редуцирани брикети се испуштаат од дното на шахтната печка при $800\text{ }^\circ\text{C}$ и се пренесуваат во една од трите 55 MVA електролачни печки. Потрошувачката на енергија изнесува само $1,6\text{ GJ/t}$ (440 kWh/t) шаржа. Суровиот фероникел, кој се излева при $1475 - 1500\text{ }^\circ\text{C}$, содржи $32 - 40\%$ Ni . Троската која содржи околу $0,15\%$ Ni се излева при $1500 - 1600\text{ }^\circ\text{C}$. Суровиот фероникел кој обично содржи само $0,15\%$ S , $0,03\%$ P , $0,04\%$ Si и $0,02\%$ C , се рафинира за да се отстранат сулфурот и фосфорот.

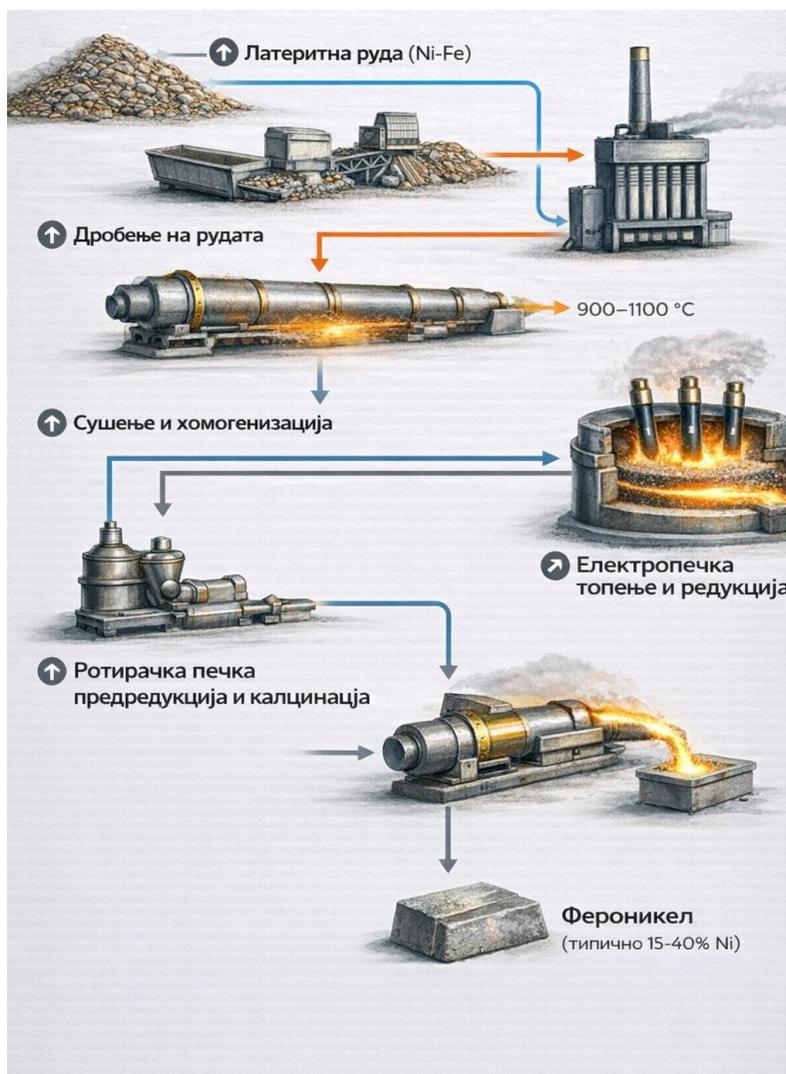
- **Производство на фероникел во Побожје, Русија**

Топилницата за производство на фероникел во Побожје започнува со работа во 1972 година. На технолошката шема (слика 10) е прикажан процесот на подготовка на материјалот пред топење. Печењето на шаржата се изведува во цевчеста ротациона печка, топењето се изведува во електролачна печка, а рафинирањето на фероникелот од C , Mn , Cr и P се изведува во два стадиуми во вертикални кислородни конвертори.

Рудата што се употребува е со состав: $\text{Fe} = 17,5 - 26,5\%$, $\text{Si} = 40 - 50\%$, $\text{MgO} = 37\%$, $\text{CaO} = 1,7\%$. Откако ќе се издоби рудата до големина од 40 mm , се меша со $25 - 30\%$ вар и $10 - 12\%$ антрацит.

Така добиената смеса се пече и предредуцира во ротационата печка. Сушењето на шаржата се изведува на температура од 1073 до 1143 °К.

Предредуцираната руда загреана се транспортира со посебен транспортен систем до бункерите на електролачната печка. Продукти на електролачната печка се фероникел со мал процент на Ni, троска и гасови.



Слика 6.11. Технолошка шема за производство фероникел во Побожје, Русија

Произведениот фероникел содржи: Ni = 4 – 5,5 %, Co = 0,26 – 0,28 %, Si = 8 %, Cr = 2 %, C = 2 %, S = 0,2 % и P = 0,15 %. Троската што се добива како резултат на топењето е со состав: Ni = 0,04 – 0,07 %, Co = 0,007 – 0,011 %, Fe = 7 – 8 %, SiO₂ = 55 %, MgO = 6 %, Al₂O₃ = 7 %, CaO = 20 – 23 %.

Гасовите што се создаваат во печката се со висока концентрација на CO. Извлекувањето на фероникелот во процесот на топење е околу 92 %. Потрошувачката на енергија е 780 – 800 kW/h по тон сува руда.

По излевањето, фероникелот од електролачната печка се рафинира за да се отстрани C. За таа цел, претходно во посебни агрегати се подготвува вар во количина од 1 до 1,5 % од масата на металот и се додава во конверторот. Температурата на така добиениот метал при излевање е 1573 °K. При оваа операција содржината на C во фероникелот се намалува од 6,2 % на 0,08 %, а степенот на десулфурација е 65 – 80 %.

6.3. Рафинирање на фероникел

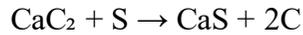
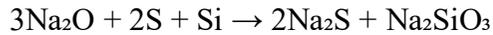
Рафинирањето на фероникел опфаќа отстранување на некои основни нечистотии, како: сулфур, јаглород, силициум, фосфор и кислород.

Суровиот фероникел произведен во конвенционална електрична ротациона печка обично содржи високи количини на јаглород и сулфур. Овие фероникели најпрво се третираат во редуктивни услови за да се отстрани сулфурот, а потоа последователно се рафинираат во оксидни услови со соодветни додатоци за да се отстранат јаглородот, силициумот и фосфорот. Фероникелот кој е произведен со селективни редукциски процеси (Ужин или Фалкондо процесите) обично содржи многу мали количини на јаглород и силициум (<0,04 %). Овој фероникел оди на понатамошна обработка, најпрво за отстранување на фосфорот, а потоа и на сулфурот. Фалкондо-фероникелот не се рафинира за да се отстранат јаглородот или силициумот, бидејќи нивото на овие нечистотии расте за време на рафинацијата.

За рафинирање на фероникелот се користи најразлична опрема, која опфаќа електролачни печки, казанска печка, печки со нискофреквентна индукција за десулфуризација и конвертори со дување на кислород за отстранување на силициумот, јаглородот и фосфорот. ASEA-SKF казанската печка, која ги обединува електролачната печка со три електроди и индукциското мешање на растопот, се користи во некои фабрики, меѓу кои и во *Cerro Matoso* и Фалкондо.

Сулфурот генерално се отстранува во редукциски услови со додавање пепел од сода, вар или калциум карбид на растопениот фероникел. Добро мешање на растопот е неопходно за да се обезбеди ефективно мешање на реагенсот со металната фаза. Ова се постигнува со додавање реагенс во казанот за време на излевањето на печката, со користење на специјално наменет за тоа казан или со обезбедување електрично индукциско мешање. Сулфурот реагира со реагенсот за да формираат натриум или калциум сулфиди, кои се

врзуваат со силикатите во троската, која пак се формира преку реакцијата на силициумот со топителот:



За време на оваа постапка растопот се лади и поради тоа се вдувува кислород во него за повторно да го загрее до температурата на излевање. Често се потребни две етапи за да се десулфуризира фероникелот до посакуваната содржина на сулфур (0,02 %). Фалкондо топилницата користи сложена комбинација на феросилициум, алуминиум, силикокалциум и вар за десулфуризирање на нискојаглеродниот фероникел.

Отстранувањето на силициумот, јаглеродот и фосфорот се изведува во конвертор со кислородно дување. Јаглеродот се отстранува наједноставно, со негова оксидација со кислород до јаглероден моноксид. Силициумот се отстранува со негова оксидација со кислород со додавање вар и флуорспат. Фосфорот се оксидира со продување на растопот со кислород или со додавање железна руда и мешање на фосфорниот оксид со вар:



Троските се отстрануваат по секоја етапа од рафинирањето. Доколку тоа е потребно, фероникелот може да се дезоксира со додавање феросилициум, иако ова би ја зголемило содржината на силициум во фероникелот.

Фероникелот обично не се третира за отстранување на кобалт, бакар или арсен, кои можат да бидат присутни во значајни количини. Рафиниран никел може да се произведе со електрорафинирање на 90 % фероникел во хлоридно-сулфатен електролит, но овој процес нема голема примена.

6.4. Производство на Fe-Ni во Кавадарци

Во Македонија, во топилницата во Кавадарци, се произведува 16 %, 24 % и 40 % фероникел. Содржината на никелот и останатите компоненти на легурата најмногу зависи од: влезните суровини, технолошката постапка, барањата на нарачателот и др.

Производствената линија во Фени индустрис е една од поново изградените. Топилницата е изградена во втората половина на седумдесеттите години на минатиот век, а со работа отпочнува во почетокот на осумдесеттите години. На почетокот за производство на фероникел се користи латеритна руда од рудникот Ржаново.

Во последните неколку години во процесот се користат неколку видови руди увезени од различни рудни наоѓалишта од неколку држави. Овие руди се разликуваат од ржановската по состав, содржина на никел и содржина на влага.

6.4.1. Суровини за производство

Минералошкиот состав на рудата, прикажан во табела 1, е од групата на магнетитно-никлоносни латеритни руди од рудникот Ржаново. Рудата содржи 1,03 % Ni и 31,45 % Fe.

Табела 6.2. Хемиски состав на рудата пред хомогенизациј

Соединение	%	Соединение	%	Соединение	%
Fe ₂ O ₃	21,2	CoO	0,07	S	0,06
Fe _(tot)	31,5	SiO ₂	29,1	CO ₂	3,20
Fe ₃ O ₄	22,8	MgO		P	0,016
Ni	1,00	CaO	1,4	друго	0,56
Cr ₂ O ₃	2,4	Al ₂ O ₃	2,8		

Топилницата е проектирана да произведува 16000 тони/година никел-метал во вид на 25 % или 40 % фероникел и концентрат на железо.

6.4.2. Подготовка на рудата

Почетната фаза е прием на примарно издробената руда (со гранулација 100 %, -12.7 mm) од рудникот „Ржаново“ преку Главниот транспортен систем или руда од други рудници.

Најпрво, приемот се врши во бункерот за сурова руда или директно на рудниот двор. Рудата од приемниот бункер преку додавач, или директно од рудниот двор и систем на транспортни ленти, се упатува кон постројката за фино дробење и одлагање на рудата.

Во оваа постројка примарно издробената руда, преку систем на три дробилки (една секундарна и две терцијални) и систем на сита, се доведува до гранулација најпогодна за мелење – 100 %, -12.7 mm.

Потоа, издробената руда, преку систем на транспортни ленти и насипувач, се упатува на две рудни греди, секоја со капацитет од по 250 000 тони, при што се врши и нејзино хомогенизирање. Оваа руда одложена на рудните греди се нарекува издробена и хомогенизирана руда. Капацитетот на обете рудни греди обезбедува непречена работа на топилницата за подолго време, особено во зимски услови, кога се отежнати работите на рудникот и Главниот транспортен систем. Од друга страна, обезбедува добра хомогенизација и изедначување на хемискиот и гранулометрискиот состав.

Понатамошниот технолошки процес на пелетизирање бара дополнително уситнување. Издробената и хомогенизираната руда од рудните греди се упатува, директно или индиректно, преку хоризонтална ротациона сушара, во постројката за мелење. Кога содржината на влагата во издробената и хомогенизирана руда од рудните греди е повисока од 2 % (особено при зимски услови), таа

најпрво се суши во хоризонтална ротациона сушара, со цел влагата во рудата да се намали под 0,5 %.



Слика 6.12. Технолошка шема на процесот за производство на Fe–Ni во Кавадарци

Постројката за мелење се состои од систем на два млина со топки за суво мелење, воздушен класификатор и систем за транспорт на производите од мелењето преку систем на транспортни ленти, а преливот и настанатата прашина преку систем за воздушен транспорт. Сите настанати производи од мелењето се складираат во бункерот за сув никлов концентрат. Со мелењето на издробената и хомогенизирана руда од рудните греди во млинот со топки за суво мелење се добива производ чија гранулација е 100 %, $-0,300 \text{ mm}$, или со специфична површина од околу $4\,000 \text{ cm}^2/\text{g}$, или така наречениот број *Blaine*.

6.4.3. Пелетизација и предредукција

Добиените производи настанати при процесот на мелење, како по гранулометриската така и по хемиската форма, не се соодветни за понатамошен третман во електролачна печка.

Во погонот пелетизација и предредукција се извршува окрупнување и претворба (редукција) на повисоките железни оксиди и дел од никеловиот оксид во пониски оксиди или во метална форма. Додека во електролачна печка се извршува дополнителната редукција, топење, распределба на железото и никелот во суровиот фероникел и формирање троска од останатите оксиди содржани во рудата.

Поради ова, материјалот од бункерот за сув никлов концентрат, преку систем за воздушно лифтање и лентест транспортер, се транспортира до миксерот, каде се врши примарно влажнење на материјалот и хомогенизирање.



Слика 6.13. Чинија за пелетизирање

Влажнењето се врши со вода до содржина на влага од 10,5 % до 11,0 %. Понатаму, материјалот преку систем на лентести транспортери се распоредува во бункери, од каде, преку систем на транспортери, се додава на чинијата за пелетизерите. На чинијата

(слика 12), преку систем на распрскување, се врши финално влажнење со вода до содржина на влага од 12,0 % до 12,5 % и производство на така наречени зелени пелети.

Добиените зелени пелети, преку систем на лентест транспортер и валчести транспортери се одвојуваат во три класи:

- класа –19 mm + 6 mm,
- класа под 6 mm,
- класа над 19 mm.

Зелените пелети од втората и третата класа, како некавалитетни, повторно се враќаат во процесот.

Добиените зелени пелети од првата класа, со гранулација –19 mm + 6 mm, директно се внесуваат во системот Лепол решетка – Ротациона печка. Лепол-решетката претставува топлотехнички агрегат од типот на бесконечна лента (која е обложена со огноотпорни тули и огноотпорен бетон), каде преку систем на топли гасови се врши сушење, загревање и жарење на пелетите.

Во текот на овој процес доаѓа до испуштање на механичката влага, се изведува процесот на калцинација (исфрлање на хемиски врзаната вода и распаѓање на карбонатите). Пелетите добиваат зголемена тврдина, а со тоа и поголема отпорност на абразија, и загреани на околу 800 °C директно се шаржираат во ротационата печка.

Жарењето на пелетите е во три зони:

- **I зона:** во оваа комора пелетите се сушат и се загреваат до 150 °C. Гасот што ја врши оваа функција е загреан на температура од 210 °C.
- **II зона:** температурата на пелетите се подига до 450 °C, а гасот е загреан на 600 °C.

- **III зона:** жешка комора – во оваа комора температурата на гасот е 1000 °C, а температурата на пелетите достигнува 800 °C.

Топлината потребна за одвивање на целиот технолошки процес во Лепол-решетката се обезбедува на следниот начин:

- делумно се користи топлината од отпадниот гас на ротационата печка, а
- делумно од топлината што се добива од согорувањето на мазутот преку трите брнери сместени во комората за дополнително согорување над Лепол-решетката.

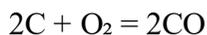
Регулирањето на температурата во Лепол-решетката се врши со додаток на атмосферски воздух, кој се обезбедува преку систем на вентилатори.

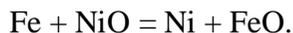
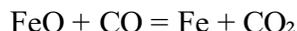
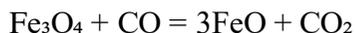
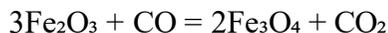
6.4.4. Ротациона печка

Ротационата печка претставува топлотехнички агрегат (кој, како по целата нејзина должина, така и бункерот за испуштање на предредуцираните пелети, е обложен со огноотпорен материјал), каде се вршат хемиски реакции и дополнително загревање.

Хемиските реакции кои се одвиваат во ротационата печка се главно од типот:

- согорување на сушен лигнит и
- редукција, главно на повисоките железни оксиди до пониски, и делумна редукција до метално железо и никел:





Реакциите на редукција во ротационата печка главно се индиректни, преку создадениот CO настанат со делумно согорување на фиксниот јаглерод од лигнитот или со редукција од настанатиот CO₂. Меѓутоа, во никој случај не треба да се занемари и директната редукција, која може да изнесува и до 10 %.

Интензитетот на редукцијата во ротационата печка се одвива до обезбедување на степен на предредукција (R_i) од 40 %.

Степенот на предредукција (R_i) претставува однос помеѓу количината на отстранетиот кислород во оксидите (оксидите што учествуваат при редукцијата, претежно оксидите на железото) од рудата, односно пелетите, по редукцијата, и вкупната количина на кислород во оксидите од рудата (оксидите што учествуваат при редукцијата, претежно оксидите на железото), односно пелетите пред редукцијата.

Топлотниот профил по должината од ротационата печка се обезбедува со ослободување на топлината при согорување на мазутот во брнерот, како и од согорувањето на испарливите материи од сушениот лигнит, кој се додава од четири места по нејзината должина.

Предредуцираните пелети, загреани на околу 900 °C, преку посебни контејнери и шаржирен кран се транспортираат до шаржирните бункери над електропечката.

Сите настанати гасови во текот на технолошкиот процес во ротационата печка и Лепол-решетката поминуваат преку воздушни

циклони и електростатички филтер и вака прочистени се испуштаат во атмосферата.

6.4.5. Топење во електролачна печка

Во погонот Топење се одвива процесот на дополнителна редукција на предредуцираните пелети, топење, формирање фероникел и формирање троска од останатите оксиди присутни во рудата.

Произведениот суров фероникел, преку посебни казани, се транспортира до погонот Рафинација и леење, додека произведената троска, преку посебни лонци и транспортни возила, во течна состојба, се одлага на депонијата за троска.



Слика 6.14. Шематски приказ на правоаголна електролачна печка (ФЕНИ Кавадарци)

Целиот технолошки процес во погонот Топење се одвива во електропечка. Оптималната снага на печката е 45 MW. Кадата на печката, дното и крвот се обложени со огноотпорен материјал.

Во печката се вградени шест самоформирачки Седербергови електроди. Полнењето на електродите е со електродна (антрацитна) маса. Напојувањето на печката со електрична енергија се врши преку три засебни електрични водови, секој со различни фази (секој вод за посебен пар електроди).

Електролачната печка е со правоаголен облик со 6 електроди во линија поврзани на 3 трансформатори (сл. 6.14). Секој од трансформаторите е со снага од 25 kW.

Ладењето на плаштот се врши преку отворен систем за ладење со свежа вода, а ладењето на посебните делови од неа (трансформатори, бакарните делови на електродите) се врши преку затворен систем со деминерализирана вода. Дното на печката се лади со свеж воздух преку систем на вентилатори.

Шаржирањето во електролачната печка со кокс и предредуцирани пелети е во временски интервали од повеќе места, скоро континуирано.

Празнењето на добиените производи се изведува по овој редослед:

- прободот на метал се изведува наизменично од два отвора во времетраење од половина час,
- прободот на троска се изведува скоро континуирано од четири отвори.

Во текот на една смена се изведуваат повеќе прободи на троската.

Суровиот фероникел од печката се испушта при температура од околу 1500 °C, а троската при температура од околу 1650 °C.

Сите настанати гасови во текот на технолошкиот процес во електропечка, делумно прочистени (по слободен пад), преку топлите ојаци се испуштаат во атмосферата.



Слика 6.15. Пробод на печка

Дополнителната редукција во електролачната печка се извршува со кокс. Процесот на редукција се одвива до тој степен да се обезбеди формирање на суров фероникел со содржина од околу 18 % Ni. Кобалтот (Co) и бакарот (Cu) скоро целосно поминуваат во суровиот фероникел, додека останатите оксиди, вклучувајќи го и непроменетиот оксид на железото, поминуваат во триската.

6.4.6. Рафинација и леење

Добиениот суров фероникел не претставува финален, комерцијален производ, особено во однос на содржината на Ni и S. Во погонот за рафинација:

- суровиот фероникел се доведува до форма погодна за понатамошна употреба,
- се зголемува содржината на основниот легиран метал (никелот),
- содржината на штетните елементи се доведува до границата на општите светски стандарди, и

- производот станува погоден за транспорт.

Рафинирањето на суровиот фероникел се одвива во конвертор со дување на кислород преку посебно копје и додавање гранулиран варовник. Технолошкиот процес во конверторот претставува егзотермен процес. Со оксидирање на железото доаѓа до зголемување на содржината на основниот легиран метал (никелот). Од друга страна, доаѓа до намалување на содржината на штетните елементи (особено S и Cu, кои се најмногу застапени).

Краен производ е рафиниран фероникел, со содржина на никел од 30 % до 32 % и содржина на сулфур под 0,15 %. Троската од конверторот главно е составена од оксидите на железото и останатите метали кои биле застапени во рудата, односно во суровиот фероникел.

Како средство за ладење, односно за регулирање на температурата во конверторот, се додава ладен метал останат при чистењето на транспортните казани.

Процесот на рафинирање на суровиот фероникел е континуиран процес, со времетраење од околу два часа, со повеќе периоди на дување на кислород и додавање варовник.

Добиениот рафиниран фероникел се транспортира до холдинг печка за одржување на температурата и евентуални корекции на составот.

Леењето се одвива континуирано, на прволиниска ливна машина, во инготи од по 17 kg. Понатаму, преку ротационен барабан се заоблуваат кошињата на инготите и се пакуваат на дрвени палети со тежина од околу 2000 kg.

Сите настанати гасови во текот на технолошкиот процес во конверторот, прочистени преку систем на водено отпрашување, се испуштаат во атмосферата. Прочистената прашина, во облик на тиња, преку пумпи, се пренесува во таложните базени.



Слика 6.16. Шематски приказ на конвертор за рафинирање на фероникел превод на зборовите во сликата

6.5. Прашања со одговори

1) Што се феролегури и зошто најчесто се употребуваат во челичарството?

Одговор: Феролегурите се легури на железо со легирни елементи (Si, Mn, Cr, Ni итн.) и се најекономичен начин за внесување легирни елементи во течен челик.

2) Кои својства на челикот се подобруваат со додавање феролегури?

Одговор: Силата на истегнување, отпорноста на абење и отпорноста на корозија.

3) Наведи три главни ефекти на феролегурите во металот.

Одговор: (1) промена на хемиски состав, (2) врзување/отстранување штетни примеси (O, N, S, H), (3) влијание врз кристализација и ојакнување.

4) Што значи примарен процес на производство на феролегури?

Одговор: Производство од оксидни руди (оксидо-метални руди) со редуценс и железо/старо железо, при што се добива феролегура + троска + оксидиран редуценс.

5) Што значи секундарен процес?

Одговор: Производство од метални отпадоци и старо железо, каде се добива феролегура преку претопување/рециклирање.

6) Кои се најважните редукциски постапки за феролегури?

Одговор: Карботермиска редукција и металотермиска редукција (силикотермиска и алуминотермиска).

7) Напиши ја општата равенка за карботермиска редукција.

Одговор: Метален оксид + јаглерод \rightarrow метал + CO (јаглероден моноксид).

8) Со кои метали најчесто се изведува металотермиска редукција?

Одговор: Со силициум (силикотермија) или алуминиум (алуминотермија).

9) Во кои две категории се делат феролегурите според производството?

Одговор: Главни феролегури и специјални феролегури.

10) Наведи примери за главни феролегури.

Одговор: Fe–Cr, Fe–Si, Fe–Mn, Si–Mn и Fe–Ni.

11) Наведи примери за специјални феролегури.

Одговор: Fe–V, Fe–Mo, Fe–W, Fe–Ti, Fe–B, Fe–Nb.

12) Зошто фероникелот се произведува како легура, а не како чист никел?

Одговор: Бидејќи е поекономично никелот да се внесе во течен челик во форма на фероникел.

13) Кој е типичниот опсег на содржина на Ni во фероникелот?

Одговор: Приближно 16 – 40 % Ni (во пракса се произведуваат различни состави).

14) Кој процес денес е универзално применет за фероникел од оксидни руди?

Одговор: Процес ротирачка печка – електролачна печка (за сушење/калцинација/предредукција и потоа топење/редукција).

15) Која е главната примарна суровина за Fe–Ni?

Одговор: Латеритна руда (1,2 – 3 % Ni), со висока влага (до ~45 %) и хемиски врзана вода (хидроксида).

16) Кои се главните редуценти во карботермискиот процес за Fe–Ni?

Одговор: Кокс или јаглен (и/или лигнит, дрвен јаглен), кои обезбедуваат јаглерод за редукција.

17) Фероникел може да се добива и од секундарни суровини. Дај пример.

Одговор: Да – од истрошени катализатори или мил од галванизација (талози што содржат никел).

18) Зошто се врши сушење на рудата пред калцинација и топење?

Одговор: Поради високата влага; сушењето ја намалува влагата од ~45 % на околу 15 % за стабилна понатамошна обработка.

19) Зошто не се препорачува сушење под ~15 % во првата фаза?

Одговор: Поради зголемено создавање прашина во следните фази (калцинација и топење).

20) Што се постигнува со хомогенизација на смесата?

Одговор: Изедначување на составот преку мешање различни руди со редуценс и повратна прашина од пелетизација.

21) Кои се улогите на ротирачката печка во процесот?

Одговор: Калцинација (дехидратација) и предредукција на оксидите на никел и железо.

22) На кои температури се одвива калцинација и предредукција?

Одговор: Приближно 900 – 1000 °C.

23) Каков е резултатот од предредукцијата (приближно) според текстот?

Одговор: Околу 40 % никел во метална форма; железото претежно како Fe(II) оксиди (FeO).

24) Зошто температурата на топење на троската зависи од FeO?

Одговор: FeO значајно ја менува фазната рамнотежа и ја контролира топливоста/вискозноста на троската, па режимот на печката се приспособува според тоа.

25) Кога печката работи „покриена бања“ и што значи тоа?

Одговор: Кога $T(\text{троска}) > T(\text{метал})$; електродите не се вронуваат длабоко, а редукцијата се одвива и во „топла шаржа“ над троската.

26) Кога се работи „отворена бања“ и зошто?

Одговор: Кога $T(\text{троска}) < T(\text{метал})$; електродите мораат да се вронат длабоко за да се постигне потребна температура, а создадениот CO околу електродите го прави покриениот режим непрактичен.

27) Зошто во шаржата често има вишок јаглерод над теоретскиот?

Одговор: За поцелосна редукција на NiO, но тоа истовремено зголемува редукција на Fe и може да ја зголеми содржината на C во суровиот фероникел.

28) Зошто е потребно рафинирање на суровиот фероникел?

Одговор: За намалување на Fe и C и за отстранување/намалување на примеси како S, Si и P до комерцијални стандарди.

29) Наведи опрема што се користи за рафинирање на Fe–Ni според текстот.

Одговор: Реакционен лонец за мешање, индукциона печка, електролачна печка и кислороден конвертор.

30) Кои се типичните завршни форми на рафинираниот фероникел?

Одговор: Се лее во инготи или се гранулира под вода (водена гранулација).

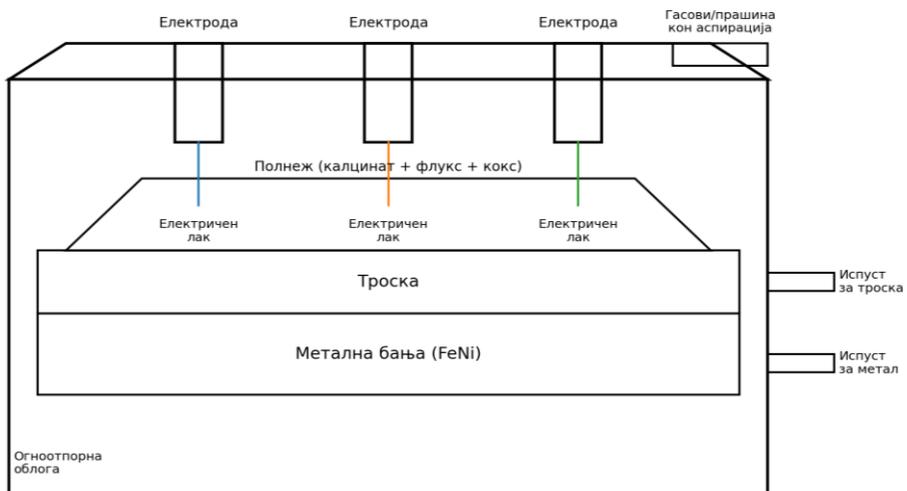
6.6. Задачи

Задача 1 - Пресметка на материјален биланс

Едукативна задача: Материјален биланс за производство на фероникел во електролачна печка (ФЕНИ Индустрис - Кавадарци)

Целта на задачата е да се изработи поедноставен, но инженерски реалистичен материјален биланс за производството на фероникел (FeNi) во електричната печка во рамки на RKEF линија (ротациона печка за калцинација + електролачна печка за топење). Пресметката е поставена како наставен пример со избрани параметри типични за индустриски услови.

Слика 6.17. – Шематски приказ на електролачна печка за FeNi



Напомена: Шемата е едукативна (поједноставена) и служи за визуелизација на зоните на процесот.

1. Зададени параметри (избор за задача)

Параметар	Вредност
Производ (метал)	1 000 kg FeNi

Целен состав на FeNi	25% Ni ; 75% Fe
Извлекување во метал	$\eta(\text{Ni})=95\%$; $\eta(\text{Fe})=85\%$
Шаржа (калцинат, сува база)	состав во Табела 1
Редукцент	Кокс 800 kg (85% C, 10% пепел, 5% влага)
Топител	Варовник 800 kg CaCO_3
Производи освен метал	Троска + гасови (CO , CO_2 , H_2O) + прашина

Табела 1 – Состав на калцинат (сува база, како оксиди)

Компонента	% мас.
NiO	2.30
Fe_2O_3	23.00
SiO_2	38.00
MgO	18.00
Al_2O_3	6.00
CaO	2.00
Други оксиди	10.70
Вкупно	100.00

Моларни маси (g/mol): Ni=58.69; O=16; NiO=74.69; Fe=55.85;

$\text{Fe}_2\text{O}_3=159.69$; $\text{FeO}=71.85$; $\text{CaCO}_3=100$; $\text{CaO}=56$; $\text{CO}=28$; $\text{CO}_2=44$.

2. Биланс на никели потребна количина калцинат

За 1 000 kg FeNi со 25% Ni:

$$m(\text{Ni})_{\text{metal}} = 0.25 \times 1000 = 250 \text{ kg}$$

$$m(\text{Fe})_{\text{metal}} = 0.75 \times 1000 = 750 \text{ kg}$$

Потребен никел во шаржа (поради $\eta(\text{Ni})=95\%$):

$$m(\text{Ni})_{\text{шаржа}} = 250 / 0.95 = 263.16 \text{ kg Ni}$$

Удел на Ni во NiO:

$$w(\text{Ni}|\text{NiO}) = M(\text{Ni})/M(\text{NiO}) = 58.69/74.69 = 0.786$$

Потребна маса NiO во шаржа:

$$m(\text{NiO}) = 263.16 / 0.786 \approx 335 \text{ kg NiO}$$

Бидејќи калцинатот содржи 2.30% NiO:

$$m(\text{калцинат}) = 335 / 0.0230 \approx 14\,565 \text{ kg} \approx 14.6 \text{ t}$$

3. Биланс на железо и формирање FeO во троска

Потребно железо во шаржа (поради $\eta(\text{Fe}) = 85\%$):

$$m(\text{Fe})_{\text{полнеж}} = 750 / 0.85 = 882.35 \text{ kg Fe}$$

Удел на Fe во Fe₂O₃:

$$w(\text{Fe}|\text{Fe}_2\text{O}_3) = (2 \times 55.85) / 159.69 = 0.699$$

Fe внесено со калцинат: $m(\text{Fe})_{\text{in}} = m(\text{калцинат}) \times 0.23 \times 0.699$

$$m(\text{Fe})_{\text{in}} \approx 14\,565 \times 0.23 \times 0.699 \approx 2\,341 \text{ kg Fe}$$

Fe што останува во троска: $m(\text{Fe})_{\text{троска}} = 2\,341 - 882 = 1\,459 \text{ kg Fe}$

Како FeO во троска:

$$m(\text{FeO}) = m(\text{Fe})_{\text{троска}} \times (M(\text{FeO})/M(\text{Fe}))$$

$$m(\text{FeO}) \approx 1\,459 \times (71.85/55.85) \approx 1\,877 \text{ kg FeO}$$

4. Пресметка на троска (сува) – сумарен биланс

Во оваа наставна задача, троската се смета како сума од оксидите внесени со калцинатот + FeO формирано од железото што

не се извлекува во метал + CaO од разложување на варовник + пепел од кокс.

Составна компонента на троска	Маса (kg)
SiO ₂ од калцинат	5 535
MgO од калцинат	2 622
Al ₂ O ₃ од калцинат	874
CaO од калцинат	291
FeO (од не-редуцирано Fe)	1 877
NiO (нередуцирано)	17
CaO од варовник (CaCO ₃ →CaO)	448
Пепел од кокс	80
Други оксиди	1 558
Вкупно троска (сува)	13 302

5. Гасовит производ (приближно)

Јаглерод во кокс: $m(C)=800 \times 0.85=680$ kg.

За поедноставување се претпоставува распределба: 520 kg C → CO и 130 kg C → CO₂ (остатокот се зема како растворен/неизреагиран јаглерод или се занемарува во оваа едукативна верзија).

Дополнително, варовникот создава CO₂ при разложување, а влагата од коксот излегува како H₂O.

Компонента на гасови	Маса (kg)
CO (од редукција)	1 213
CO ₂ (од јаглерод)	477
CO ₂ (од CaCO ₃)	352

H ₂ O (влага од кокс)	40
Вкупно гасови (без воздух/азот)	2 082

Напомена: Во реални услови (FENI) количината на гасови е поголема поради внес на воздух/инфилтрација и пост-оксидација на CO во надпечната зона и системот за аспирација.

6. Табела на влезно-излезен биланс (резиме)

Струја	Влез (kg)	Излез (kg)
1	Калцинат (сува база): 14 565	Фероникел (25% Ni): 1 000
2	Варовник (CaCO ₃): 800	Троска (сува): 13 302
3	Кокс: 800	Гасови (CO CO ₂ H ₂ O) – прибл.: 2 082
Σ	Вкупно: 16 165	Вкупно: 16 384

Забелешка за биланс: Разликата помеѓу Σвлез и Σизлез се должи на поедноставувања (занемарени компоненти, прашина/фуми, растворен C, како и внес на воздух кој не е експлицитно пресметан). Во индустриски биланс за FENI, воздухот (O₂+N₂) и прашина мора да се вклучат.

7. Прашања за проверка (за студенти)

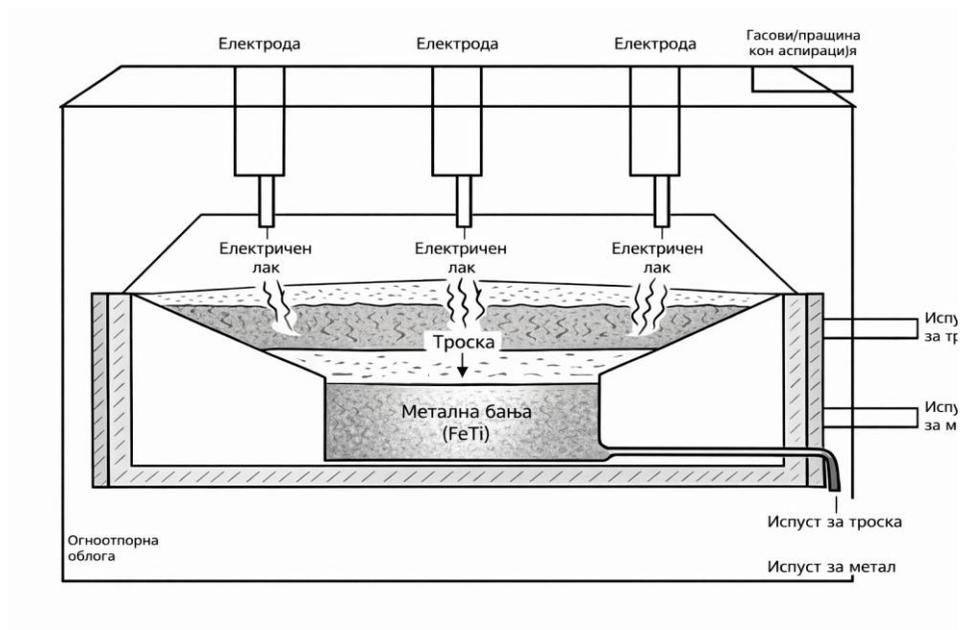
- 1) Како ќе се промени потребната маса калцинат ако $\eta(\text{Ni})$ падне од 95% на 92%?
- 2) Ако се зголеми $\eta(\text{Fe})$ од 85% на 90%, како се менува пресметаната маса FeO во троска?
- 3) Пресметај базичност CaO/SiO₂ на троската (само од CaO и SiO₂) и дискутирај дали е погодна за контролирана вискозност.
- 4) Која е улогата на MgO и Al₂O₃ во троската во електричната печка?

5) Наведи две причини зошто реалната количина на гасови е поголема од пресметаната во оваа задача.

Задача 2 - Едукативна задача (проширена): Материјален биланс со комплетни равенки и формули за производство на FeNi во електролачна печка (FENI Industries – Кавадарци)

Оваа верзија содржи комплетна пресметка со сите клучни равенки, формули и стехиометриски односи. Се работи за наставен (поједноставен) пример, но со параметри типични за индустриски услови во FENI Industries (Кавадарци) (RKEF технологија: калцинација во ротациона печка + топење/редукција во електролачна печка).

Слика 1 – Шематски приказ на електролачна печка за FeNi



1. Дадено (параметри 1–4 избрани за задача)

Параметар	Вредност
Производ (метал)	1 000 kg FeNi
Целен состав на FeNi	25% Ni ; 75% Fe
Извлекување во метал	$\eta(\text{Ni})=95\%$; $\eta(\text{Fe})=85\%$
Калцинат (сува база, оксиди)	NiO 2.30%, Fe ₂ O ₃ 23.0%, SiO ₂ 38.0%, MgO 18.0%, Al ₂ O ₃ 6.0%, CaO 2.0%, други 10.7%
Редуцент	Кокс 800 kg (85% C, 10% пепел, 5% влага)
Топител	Варовник 800 kg CaCO ₃

Моларни маси (kg/kmol): Ni=58.69; NiO=74.69; Fe=55.85; Fe₂O₃=159.69; FeO=71.85; CaCO₃=100; CaO=56; CO=28; CO₂=44.

2. Основни реакции и стехиометрија (модел на задача)

Во задачата се користи поедноставен стехиометриски модел со следните клучни реакции:

- 1) Редуција на никелов оксид: $\text{NiO} + \text{C} \rightarrow \text{Ni} + \text{CO}$
- 2) Редуција на железен оксид (хематит): $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CO}$
- 3) Разложување на варовник: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
- 4) Дел од железото останува во троска (приближно како FeO).

Забелешка: Во реална печка постојат меѓуреда (FeO, Fe₃O₄), реакција Boudouard ($\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$), пост-оксидација на CO и влијание на температурата и потенцијалот на кислород. За едукативна цел, моделот е сведен на горните реакции.

3. Биланс на метал: маси на Ni и Fe во производот

$$m(\text{Ni})_{\text{metal}} = 0.25 \times 1,000 = 250 \text{ kg}$$

$$m(\text{Fe})_{\text{metal}} = 0.75 \times 1,000 = 750 \text{ kg}$$

4. Биланс на никел → потребна маса NiO → потребна маса калцинат

Чекор 1: Потребен Ni во шаржа (поради извлекување $\eta(\text{Ni})$)

$$m(\text{Ni})_{\text{шаржа}} = m(\text{Ni})_{\text{metal}} / \eta(\text{Ni}) = 250 / 0.95 = 263.16 \text{ kg}$$

Чекор 2: Конверзија Ni ↔ NiO преку масен удел на Ni во NiO

$$w(\text{Ni}|\text{NiO}) = M(\text{Ni}) / M(\text{NiO}) = 58.69 / 74.69 = 0.786$$

$$m(\text{NiO}) = m(\text{Ni})_{\text{шаржа}} / w(\text{Ni}|\text{NiO}) = 263.16 / 0.786 = 334.9 \text{ kg NiO}$$

Чекор 3: Потребна маса калцинат според масениот удел на NiO во калцинатот

$$m(\text{калцинат}) = m(\text{NiO}) / x(\text{NiO}) = 334.9 / 0.0230 = 14\,561 \text{ kg} \approx 14.56 \text{ t}$$

5. Биланс на железо: Fe внесено со Fe₂O₃ и FeO во троска

Чекор 1: Потребен Fe во шаржа за да се добие Fe во метал (поради $\eta(\text{Fe})$)

$$m(\text{Fe})_{\text{шаржа}} = m(\text{Fe})_{\text{metal}} / \eta(\text{Fe}) = 750 / 0.85 = 882.35 \text{ kg Fe}$$

Чекор 2: Масен удел на Fe во Fe₂O₃ и пресметка на внесено Fe со калцинат

$$w(\text{Fe}|\text{Fe}_2\text{O}_3) = (2 \cdot M(\text{Fe})) / M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = (2 \cdot 55.85) / 159.69 = 0.699$$

$$m(\text{Fe})_{\text{in}} = m(\text{калцинат}) \cdot x(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot w(\text{Fe}|\text{Fe}_2\text{O}_3) = 14\,561 \cdot 0.230 \cdot 0.699 = 2\,343 \text{ kg Fe}$$

Чекор 3: Fe што не се извлекува во метал се смета дека оди во

троска (приближно како FeO)

$$m(\text{Fe})_{\text{троска}} = m(\text{Fe})_{\text{in}} - m(\text{Fe})_{\text{шаржа}} = 2\,343 - 882 = 1\,460 \text{ kg Fe}$$

$$m(\text{FeO}) = m(\text{Fe})_{\text{троска}} \cdot (M(\text{FeO})/M(\text{Fe})) = 1\,460 \cdot (71.85/55.85) = 1\,879 \text{ kg FeO}$$

6. Биланс на троска (сува): комплетна пресметка по компоненти

Маси на оксиди од калцинатот:

$$m(\text{SiO}_2) = m(\text{калцинат}) \cdot x(\text{SiO}_2) = 14\,561 \cdot 0.38 = 5\,533 \text{ kg}$$

$$m(\text{MgO}) = m(\text{калцинат}) \cdot x(\text{MgO}) = 14\,561 \cdot 0.18 = 2\,621 \text{ kg}$$

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = m(\text{калцинат}) \cdot x(\text{Al}_2\text{O}_3) = 14\,561 \cdot 0.06 = 874 \text{ kg}$$

$$m(\text{CaO калцинат}) = m(\text{калцинат}) \cdot x(\text{CaO}) = 14\,561 \cdot 0.02 = 291 \text{ kg}$$

$$m(\text{други оксиди}) = m(\text{калцинат}) \cdot x(\text{други}) = 14\,561 \cdot 0.107 = 1\,558 \text{ kg}$$

Нередуциран никел (5% од внесениот Ni) се смета дека останува како NiO во троска:

$$m(\text{Ni})_{\text{неред}} = m(\text{Ni})_{\text{полнеж}} \cdot (1 - \eta(\text{Ni})) = 263.16 \cdot (1 - 0.95) = 13.16 \text{ kg Ni}$$

$$m(\text{NiO})_{\text{неред}} = m(\text{Ni})_{\text{неред}} / w(\text{Ni}|\text{NiO}) = 13.16 / 0.786 = 16.7 \text{ kg NiO}$$

Топител и пепел:

$$m(\text{CaO од CaCO}_3) = m(\text{CaCO}_3) \cdot (M(\text{CaO})/M(\text{CaCO}_3)) = 800 \cdot (56/100) = 448 \text{ kg CaO}$$

$$m(\text{пепел}) = m(\text{кокс}) \cdot w(\text{пепел}) = 800 \cdot 0.10 = 80 \text{ kg}$$

Сумирање на троска (сува) во Табела 2.

Табела 2 – Пресметана троска (сува) по компоненти

Компонента	Маса (kg)
SiO ₂ од калцинат	5 533
MgO од калцинат	2 621
Al ₂ O ₃ од калцинат	874
CaO од калцинат	291
FeO (од не-редуцирано Fe)	1 879
NiO (нередуцирано)	17
CaO од варовник (CaCO ₃ →CaO)	448
Пепел од кокс	80
Други оксиди	1 558
Вкупно троска (сува)	13 300

7. Гасовит производ: комплетна стехиометриска пресметка (минимум)

7.1. CO од редукцијата (минимален стехиометриски износ)

За реакцијата $\text{NiO} + \text{C} \rightarrow \text{Ni} + \text{CO}$:

1 kmol NiO редуциран \rightarrow 1 kmol CO

За реакцијата $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CO}$:

1 kmol Fe₂O₃ редуциран \rightarrow 3 kmol CO

Пресметка на количини (во kmol):

$$n(\text{NiO})_{\text{ред}} = m(\text{NiO})_{\text{ред}} / M(\text{NiO}) = 318.2/74.69 = 4.260 \text{ kmol}$$

$$n(\text{Fe})_{\text{метал}} = m(\text{Fe})_{\text{полнеж}} / M(\text{Fe}) = 882.4/55.85 = 15.799 \text{ kmol}$$

$$n(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{ред}} = n(\text{Fe})_{\text{метал}} / 2 = 15.799/2 = 7.899 \text{ kmol}$$

Тогаш:

$$n(\text{CO}) = n(\text{NiO})_{\text{ред}} + 3 \cdot n(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{ред}} = 4.260 + 3 \cdot 7.899 = 27.958 \text{ kmol}$$

$$m(\text{CO}) = n(\text{CO}) \cdot M(\text{CO}) = 27.958 \cdot 28 = 783 \text{ kg CO}$$

7.2. CO₂ од разложување на варовник и H₂O од влага

$$m(\text{CO}_2)_{\text{(варовник)}} = m(\text{CaCO}_3) \cdot (M(\text{CO}_2)/M(\text{CaCO}_3)) = 800 \cdot (44/100) = 352 \text{ kg CO}_2$$

$$m(\text{H}_2\text{O})_{\text{(влага)}} = m(\text{кокс}) \cdot w(\text{влага}) = 800 \cdot 0.05 = 40 \text{ kg H}_2\text{O}$$

Вкупно гасови (минимум без воздух и без пост-оксидација):

$$m(\text{gas}) \approx 783 + 352 + 40 = 1\,175 \text{ kg}$$

Важно: Во индустриски услови (FENI) реалната маса/волумен на гасови е значително поголема поради:

- внес на воздух и азот (N₂) преку отвори и аспирација,
- пост-оксидација на CO → CO₂ во надпечната зона/каналите,
- испарливи материи и прашина (фуми) од шаржаот.

8. Резиме: влезно-излезен материјален биланс (табеларно)

Струја	Влез (kg)	Излез (kg)
1	Калцинат (сува база): 14 561	Фероникел (FeNi): 1 000
2	Варовник (CaCO ₃): 800	Троска (сува): 13 300
3	Кокс: 800	Гасови (минимум) – CO+CO ₂ +H ₂ O: 1 175
Σ	Вкупно: 16 161	Вкупно: 15 475

Толкување: Ако $\Sigma_{\text{излез}} < \Sigma_{\text{влез}}$, разликата најчесто се припишува на

- (i) невклучен воздух ($\text{O}_2 + \text{N}_2$) и
- (ii) поедноставувања: прашина/фуми, растворен јаглерод во метал, делумна редукција/реоксидација и сл.

9. Прашања за студенти (за самопроверка)

- 1) Изведи општ израз за $m(\text{калцинат})$ како функција од: $m(\text{FeNi})$, $w(\text{Ni})$, $\eta(\text{Ni})$, $x(\text{NiO})$.
- 2) Пресметај ја базичноста $B = (\text{CaO}_{\text{total}})/(\text{SiO}_2)$ и дискутирај како B влијае на вискозноста и реологијата на троската.
- 3) Ако $\eta(\text{Fe})$ се зголеми на 90%, пресметај нова $m(\text{FeO})$ и нова маса на троска.
- 4) Пресметај минимална потребна маса јаглерод (стехиометриски) за редукција на NiO и Fe_2O_3 до метал (користи реакциите во т.2).
- 5) Наведи најмалку 3 индустриски фактори во FENI што прават реалната потрошувачка на кокс да биде поголема од стехиометрискиот минимум.

Задача 3. Индустриски пример за енергетски биланс

Во продолжение е даден „индустриски стил“ пример за демонстрација како се пресметува специфичната потрошувачка на електрична енергија (kWh/t FeNi) од реални оперативни податоци за една тура (tap-to-tap). Бројките се типични (примерни) и служат за обука; во практика се заменуваат со мерените SCADA/електромерни записи за FENI.

1) Примерни (типични) мерни податоци – една тура

Параметар	Вредност (пример)
Произведена маса FeNi (по тура)	44.0 t
Просечна активна моќност \bar{P} (power-on)	50.0 MW
Време на топење t (power-on)	2.70 h
Tap-to-tap време (вкупно)	3.20 h
Ефикасност трансформатор η_{tr}	0.985
Ефикасност секундарен круг η_{sec}	0.970
Помошни потрошувачи (по тура) – аспирација, погони, ладење и сл.	18 000 kWh

2) Пресметка на специфична електрична енергија (kWh/t FeNi)

Енергија измерена на примар (електромер/SCADA):

$$E_{el \text{ prim}} (\text{kWh}) = \bar{P}(\text{kW}) \cdot t(\text{h})$$

$$E_{el \text{ prim}} = 50\,000 \cdot 2.70 = 135\,000 \text{ kWh}$$

Специфична електрична потрошувачка (примар):

$$SEC_{el \text{ prim}} (\text{kWh/t}) = E_{el \text{ prim}} / m(\text{FeNi})$$

$$SEC_{el\ prim} = 135\ 000 / 44.0 = 3\ 068\ kWh/t$$

Приближна енергија доставена до бањата (со ефикасности):

$$E_{el\ bath} = E_{el\ prim} \cdot \eta_{tr} \cdot \eta_{sec}$$

$$E_{el\ bath} = 135\ 000 \cdot 0.985 \cdot 0.970 = 128\ 986\ kWh$$

Специфично до бања:

$$SEC_{el\ bath} = 128\ 986 / 44.0 = 2\ 931\ kWh/t$$

Помошни потрошувачи (site auxiliaries):

$$SEC_{aux} = 18\ 000 / 44.0 = 409\ kWh/t$$

Вкупна специфична електрична потрошувачка на локација:

$$SEC_{totalsite} = (135\ 000 + 18\ 000) / 44.0 = 3\ 477\ kWh/t$$

3) Вклучување на хемиска енергијав (едукативно)

Во RKEF/ЕАП практиката дел од енергијата доаѓа и од хемиски реакции (оксидирање/пост-оксидација на CO оксидирање на јаглерод евентуално кислородно дување/помошна горивна енергија). За едноставна инженерска проценка се користи:

$E_{chem\ useful} \approx 200\text{--}600\ kWh/t\ FeNi$ (зависно од режим и затворање на печката).

Во примерот се зема: $E_{chem\ useful} = 400\ kWh/t$.

Тогаш „процесна“ специфична енергија:

$$E_{process} \approx SEC_{el\ prim} + E_{chem\ useful} = 3\ 068 + 400 = 3\ 468\ kWh/t$$

4) Краток „затворен“ енергетски биланс (распределба) за индустриски пример

За индустриски извештај често се прикажува распределба на енергијата (процентуално). Подолу е типична распределба која се користи во пракса за ЕАП (примерна, за обука).

Ставка	% од Eprocess	kWh/t
Загревање/топење на метал	12%	416
Загревање/топење на троска	28%	971
Ендотермни реакции (редукција/разложување)	12%	416
Загуби со гасови и прашина	20%	694
Загуби преку сидови/кров/ладење + електроди	28%	971
Вкупно	100%	3 468

5) Шаблон за пополнување со реални податоци (за FENI)

За да се направи енергетски биланс со реални податоци, во табелата подолу внеси ги мерените вредности од турите (SCADA/електромери). Формулите остануваат исти.

Параметар	Симбол	Внеси (реално)
Произведена маса FeNi по тура (t)	mFeNi	
Просечна активна моќност (MW)	\bar{P}	
Power-on време (h)	ton	
Енергија примар (kWh) – ако е достапна директно	Eel,prim	
Auxiliaries по тура (kWh)	Eaux	

η_{tr}	η_{tr}	
η_{sec}	η_{sec}	

Потоа пресметај:

$$SEC_{el,prim} = (\bar{P} \cdot ton) / mFeNi$$

$$SEC_{totalsite} = (E_{el,prim} + E_{aux}) / mFeNi$$

$$SEC_{el,bath} = SEC_{el,prim} \cdot \eta_{tr} \cdot \eta_{sec}$$

6.7. Листа на кратенки, симболи и индекси

1. КРАТЕНКИ (ТЕХНОЛОШКИ И ПРОЦЕСНИ)

FeNi – фероникел (легура на железо и никел)

RKEF – *Rotary Kiln – Electric Furnace* (ротациона печка + електролачна печка)

EAF – електролачна печка

FENI – FENI Industries, Кавадарци

SCADA – Supervisory Control and Data Acquisition (систем за индустриско следење и контрола)

2. ХЕМИСКИ КРАТЕНКИ И ФОРМУЛИ

Ni – никел

Fe – железо

NiO – никелов(II) оксид

Fe₂O₃ – железен(III) оксид (хематит)

FeO – железен(II) оксид

SiO₂ – силициум диоксид

MgO – магнезиум оксид

Al₂O₃ – алуминиум оксид

CaO – калциум оксид

CaCO₃ – калциум карбонат (варовник)

CO – јаглерод моноксид

CO₂ – јаглерод диоксид

H₂O – вода

3. ОПШТИ МАТЕМАТИЧКИ И ФИЗИЧКИ СИМБОЛИ

m – маса (kg)

n – количина на супстанција (kmol)

M – моларна маса (kg/kmol или g/mol)

w – масен удел

x – масен процент или масена фракција

η – степен на извлекување (ефикасност)

Σ – збир

4. ИНДЕКСИ КАЈ МАСИТЕ (m)

Ознака	Објаснување
m(...)метал	маса на компонента во металната фаза
m(...)шаржа	маса на компонента во шаржа (шаржа)
m(...)in	внесена маса
m(...)троска	маса на компонента во троската
m(...)ред	редуцирана количина
m(...)неред	нередуцирана количина
m(калцинат)	маса на калцинирана руда
m(пепел)	маса на пепел од кокс
m(гас)	маса на гасовита фаза

5. ЕНЕРГЕТСКИ СИМБОЛИ

\bar{P} – просечна активна моќност (MW или kW)

t – време (h)

E_{el} – електрична енергија (kWh)

$E_{el,prim}$ – електрична енергија на примарна страна

$E_{el,bath}$ – електрична енергија доставена до бањата

E_{aux} – енергија на помошни потрошувачи

SEC – специфична потрошувачка на енергија (kWh/t)

SECtotalsite – вкупна специфична потрошувачка на локација

$E_{process}$ – процесна специфична енергија

E_{chem} – хемиска енергија

6. ЕФИКАСНОСТИ

$\eta(Ni)$ – степен на извлекување на никел

$\eta(Fe)$ – степен на извлекување на железо

η_{tr} – ефикасност на трансформатор

η_{sec} – ефикасност на секундарен електричен круг

7. ИНДУСТРИСКИ ТЕРМИНИ

Power-on време – време кога печката е под напон

Tap-to-tap време – време од едно до следно точење

Auxiliaries – помошни потрошувачи (аспирација, ладење, погони)

Шаржа – вкупен шаржа во печката

Троска – оксидна течна фаза над металот

Бања – стопена метална маса во печката

8. БАЗИЧНОСТ

$B = CaO/SiO_2$ – индекс на базичност на троската

(показател за вискозност, реологија и способност за десулфурација)

Поглавје 7 Феротитан

7.1. Производство на феротитан

Титанот се користи во производството на челик и како редуценс и легирен елемент.

Според својата редуktivна моќ, тој е многу посупериорен во однос на силициумот и манганот, но има помала редуktivна моќ само од алуминиумот и циркониумот, иако има одредени предности во однос на наведените. Овие предности се, пред сè, фактот дека производите од редуkцијата со титан имаат ниска точка на топење и можат да се искористат како повраток од троската.

Титанот го неутрализира ефектот на азот кај челик, преку негово врзување со нерастворливи соединенија.

Титанот не се користи како независен легирен елемент, туку секогаш се користи во комбинација со други легирни елементи. Се комбинира со јаглородот при производството на не'ргосувачки челици и термиски-отпорни челици, за да ја подобри нивната

отпорност кон корозија и способност за заварување. Челиците третирано со титан или оние челици кои содржат одредена количина титан во себе, вообичаено имаат подобри механички својства, што е резултат на ефикасното дегасирање на металот и униформната дистрибуција на инклузиите (вклучоците) од сулфур.

Титанот се користи во форма на феротитан, чиј состав, специфициран според ГОСТ 4761-54, е даден во табела 52.

Табела 7.1. Хемиски состав на феротитан

Степен	Хемиски состав						
	Ti % минимум	C, %	Si/Ti	P, %	S, %	Al/Ti	Cu, %
Ti0	25,0	0,15	0,18	0,05	0,05	0,25	3,0
Ti1	23,0	0,15	0,20	0,05	0,05	0,27	3,0
Ti2	23,0	,20	,28	08	0,08	0,40	4,0

7.1.1 Суровини

Титанот често се сретнува во природата и е компонента на различни минерали кои ги содржат неговите оксиди. Но, само неколку минерали од овие имаат поширока комерцијална примена: рутил, титанит (сфен) перовскит.

Рутилот (TiO_2) е црвеникав минерал со дури 90 % TiO_2 во рудата. Илменитот ($FeO TiO_2$) е црн минерал со метален сјај. И двата минерала најчесто имаат наоѓалишта на Урал.

Главните суровини за добивање феротитан се комплексните железо-титан руди – титаномагнетити, кои содржат илменит во комбинација со магнетна железна руда. Титан диоксидот (TiO_2) содржан во овие руди варира меѓу 4,5 % и 16 %.

Табела 7.2. Хемиски состав на концентратите

Компоненти	I степен	II степен	III степен
Железо оксид, максимум	53,6	53,6	53,6
Титан диоксид, минимум	42	40	38
Силициум, максимум	2,5	2,5	4
Влага, максимум	7	7	10

7.1.2. Физичко-хемиски принципи на процесот на добивање

7.1.2.1. Методи на производство на феротитан

Титанот е еден од најзастапените елементи во природата: неговата содржина во Земјината кора изнесува дури 0,61 %. Чистиот титан има метално сива боја и сребрен сјај, и ги поседува следните физичко-хемиски својства:

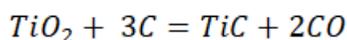
Атомска маса	47,90
Специфична тежина	4,51
Точка на топење, °C	1660
Точка на вриење, °C	3260
Валентност	2, 3 и 4
Латентна топлина на фузија, cal/mol	4353

Титанот гради две соединенија со железото. Од овие соединенија, $FeTi$ е стабилно, додека Fe_2Ti постои само во карбидните легури (алатни челици). Со јаглеродот, титанот формира стабилен карбид TiC кој има топлина на создавање од 57 000 cal. Точката на топење на TiC е 3100 °C, а неговата специфична тежина е 4,25.

Со силициумот, титанот формира силициди Ti_5Si_3 , $TiSi$ $TiSi_2$, од кои најстабилен е Ti_5Si_3 со точка на топење од 2120 °C.

Со кислородот, ги формира следниве главни оксиди: титан диоксид TiO_2 , титан оксид Ti_2O_3 и титан монооксидот TiO . Пониските оксиди имаат базна природа, додека титан диоксидот е амфотерен. Својствата на титановите оксиди се дадени во табела 8.2.

Високите вредности за топлината на создавање на титановите оксиди се знак на нивната стабилност. Титан диоксидот може да се редуцира со јаглерод во електролачна печка. Редукцијата на титан диоксидот се одвива во етапи, со тоа што први се создаваат пониските оксиди. Бидејќи титанот создава стабилно соединение со јаглерод – титан карбид, редуцијата на титановите оксиди не доведува до појава на метален титан, туку до појава на титан карбид:



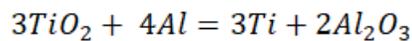
Табела 7.3. Својства на титановите оксиди

Својства	Оксид		
	TiO_2	Ti_2O_3	TiO
Боја	бела	виолетово-црна	бакарно-црвена
Специфична маса	4,20	4,60	4,93
Точка на топење, °C	1850	2130	2020
Топлина на создавање, cal/mol	219 000	375 500	135 000

Добиениот титан карбид се раствора во железото воведено во смесата во вид на железни струготини или руда, а легурата која вака се добива се нарекува фeroкарбон (фepoјаглероден) титан. Составот на вака добиената легура е 15 – 20 % Ti, 5 – 8 % C, 1 – 3% Si, а остатокот е железо и други нечистотии. Поради високата содржина на јаглерод, оваа легура не може да се користи за дезоксидација или дегасирање на јаглеродни челици, а, исто така, не е соодветна и препорачлива нејзината примена како легирен додаток во топењето на не’рѓосувачките и другите специјални челици. Содржината на јаглерод во легурата може да се намали со внесување силициум, со што се овозможува врзување на титанот во стабилни соединенија,

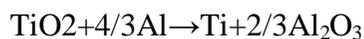
титанови силициди. Вака добиената легура се нарекува силикотитан и содржи 20 – 25 % Ti, 20 – 25 % Si и максимум 1 % C. Силициум-алуминиум титанова легура може да се добие кога дел од кварцитот во смесата ќе се замени со боксит. Составот на вака добиената легура е 30 % Ti, 12 –14 % Al, 8 –10 % Si. Сепак, овие легури имаат ограничена примена, пред сè, поради високата содржина на силициум и алуминиум во нив. Степенот на опоравување на титанот во овие процеси е околу 70 – 75 %.

Најчестиот метод на производство на феротитан е алумотермскиот, во согласност со равенката:

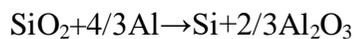


при редукцијата на концентратите со алуминиум, железните оксиди речиси целосно се редуцираат (99 %), силициумот се редуцира до 80 %, а титан диоксидот до 70 – 75 %. Дел од титанот останува во троската во форма на пониски оксиди (TiO и Ti₂O₃), кои тешко се редуцираат.

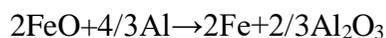
Хемизмот на редукцијата со алуминиум на концентратите е следниот:



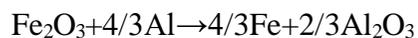
$$-\Delta H = -596 \text{ kcal/kg}^{-1}$$



$$-\Delta H = -973 \text{ kcal/kg}^{-1}$$



$$-\Delta H = -956 \text{ kcal/kg}^{-1}$$



$$-\Delta H = -1280 \text{ kcal/kg}^{-1}$$

Во процесот на добивање феротитан, титанот се раствора во железото и создава соединенија со алуминиумот. Ова ја олеснува редукцијата до титан, и го олеснува преминот од титан во легурата. Титан монооксидот, како јака база, може да формира соединенија со силициумот и алуминиумот, што ја олеснува редукцијата во правец на создавање титан монооксид. Спротивно на ова, пак, во смесата можат да се додаваат посилни базни оксиди кои се способни да го истиснат TiO во неговите соединенија со алуминиумот. Најчесто, за ова се користи CaO . Ова ја олеснува редукцијата на титан, но ја намалува температурата на процесот и следствено на ова, ја зголемува загубата на метал во триската (во форма на заробени честички). Како резултат на ова, позитивното влијание на CaO драматично опаѓа. Оптималното количество на вар треба да изнесува просечно 20 % од масата на алуминиумот. Зголемувањето на содржината на алуминум во смесата го олеснува преносот на титан во легурата, бидејќи ова ја менува рамнотежата на процесот на редукција од TiO_2 во Ti кон создавање титан. Но, со ова, исто така, се зголемува и содржината на алуминиум во легурата.

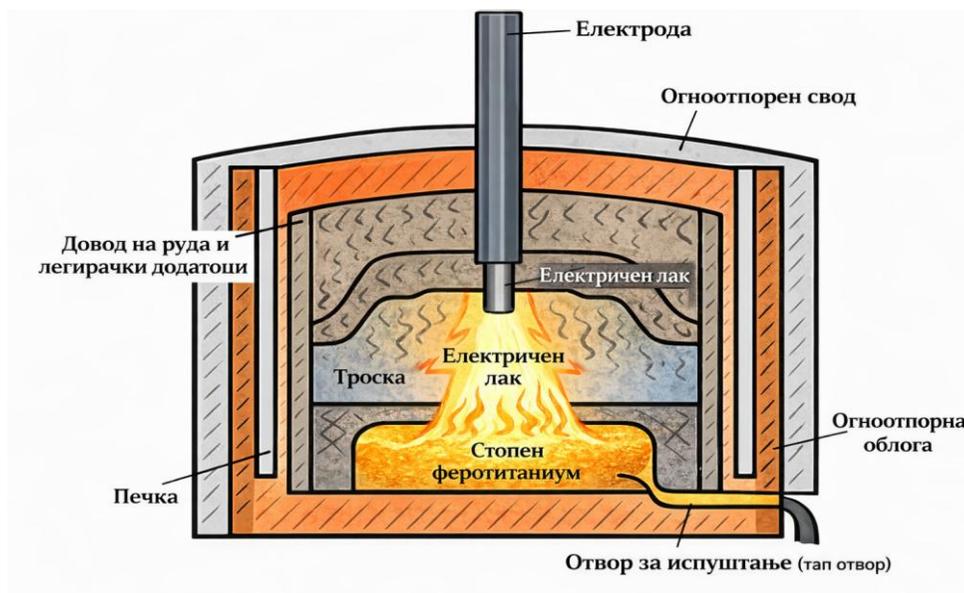
Исто така, особено важно во овој процес и е предгревањето, бидејќи овозможува намалување или комплетно елиминирање на додатоките во железната руда, а тоа, пак, ја зголемува содржината на титан во легурата, ја намалува потрошувачката на алуминиум, а, исто така, ги намалува и треска/легура односот и загубите на титан. Предгревањето на смесата ја зголемува специфичната топлина на процесот за околу 30 kcal/kg на секои 100 °C. Оптималната температура на предгревање изнесува 190 – 210 °C. Преголемо предгревање може, пак, да доведе до оксидирање на железо монооксидот во железо оксид, а, исто така, може да предизвика и зголемување на потрошувачката на алуминиум и да ги влоши работните услови.

Треската од процесот на добивање феротитан го има приближно следниот состав: 10 – 12 % Ti , 0,5 – 1,2 % SiO_2 , 8 – 11 % CaO , 2 – 4 % MgO , 0,7 – 1,2 % FeO и 65 – 68 % Al_2O_3 . Титанот во триската е главно во форма на пониски оксиди. Односот треска/легура е 1,3 – 1,4.

7.1.2.2. Технологија на топење

Феротитанот се топи со алумотермиски метод во печки со копје, со дијаметар од 2 m и висина од 1,6 m. Сидовите на печката се со дебелина од приближно 60 mm. Печката е или поставена на специјални држачи од сив лив, или е инсталирана на самиот под од погонот. Жлебовите на сврзните места се зацврстени со огноотпорна глина. Дното е покриено со 200 – 250 mm слој на магнезитен прашок.

Подолниот дел од печката (каде се собира стопениот метал) е осидан со магнезитни тули или 50 – 60 mm дебел слој од излеан огноотпорен материјал од магнезит збиен меѓу сидовите на печката и кровот. Магнезитниот прашок кој се користи за осидувањето треба да се загрее до 300 – 400 °C. Во некои топилници се користат и печки со копја од збиена маса, при што обвивката на копјето е изработена од 5 до 7 mm челичен лим, додека сидовите се осидани со збиен магнезитен прашок. Збиената маса има дебелина од 200 до 300 mm.



Слика 7.1. Напречен пресек на печка за производство на феротитан

Пресекот на овие печки за добивање феротитан е даден на слика 7.1.

Смесата за добивање феротитан се состои од илменит концентрат, алуминиум во зрна, железна руда и вар. Концентратите се носат во топилниците во форма на прашок со гранулација до 1 mm. Препорачливо е притоа да се внимава на просечната гранулација на концентратот, бидејќи концентрати од различни наоѓалишта имаат значително различна гранулација. Концентратите за топење треба да имаат содржина на сулфур помала од 0,05 % и треба да бидат целосно суви. Концентратите со поголема содржина на сулфур треба да се изложат најпрво на оксидациско пржење на 950 – 1050 °C, за да се оксидира и елиминира сулфурот во вид на SO₂. Титановиот концентрат се пржи во ротациони сушари кои имаат околу 25 m должина и 2,5 m дијаметар. Пржењето се иницира со кокс и на овој начин се обезбедува 120 тони пржен концентрат на ден.

Материјалот кој вака се пржи потоа минува низ 3 mm сито за да се елиминираат синтеруваните грутки од концентрат и се топи додека е сè уште топол, со што се избегнува процесот на предгревање.

Алуминиумските зрна се добиваат од секундарен алуминиум со пулверизација на течен метал со помош на компресиран воздух. Зрната не треба да надминат димензии од 3 mm, а 85 % од зрната треба да имаат големина од 0,1 до 1,5 mm. Главните нечистотии во алуминиумот се силициумот, бакарот, железото, магнезиумот и цинкот. Силициумот е корисен адитив бидејќи ја подобрува редуктивната моќ на титанот од концентратите. Ова е објаснето со фактот дека силициумот, кој делумно го заменува алуминиумот како редуценс, ја снижува содржината на Al₂O₃ во троската, олеснувајќи ја редукцијата на титан диоксидот. Покрај тоа, заедно со титанот, силициумот формира силициди, кои го олеснуваат преносот на титанот во легурата.

Железото и бакарот се внесуваат во легурата без да учествуваат во која било реакција. Магнезиумот, манганот и цинкот се штетни нечистотии, бидејќи ја намалуваат редуциската моќ на титанот и го влошуваат квалитетот на легурата.

Единствената железна руда која може да се користи во процесот е хематитот кој содржи барем 96 % Fe_2O_3 . Пред процесот на топење, рудата се суши и сее низ 3 mm сито.

Варот која се внесува во процесот треба да биде свежа (со минимум 90 % CaO содржина) и дробена до грутки со 3 mm во димензија (пред топењето, здробената вар треба да биде свежа, т.е. складирана пред помалку од 8 часа, бидејќи користењето на хидратирана и гасена вар не е дозволено).

Феросилициумот кој се користи како извор на силициум, треба да биде со релативно чист и сув, а големината на зрната не смее да надмине 1 mm. Составот на смесата е условен од пресметките на шаржата. Пресметката е слична со оние кои се користат во металотермиското производство на други феролегури.

7.1.2.3. Пресметка на шаржа

Пресметката се однесува на 100 kg илменит концентрат. Уделот на компонентите на смесата е даден во табела 55.

Табела 7.4. Состав на компонентите на смесата

Материјали	Состав, %			
	TiO_2	Fe_{total}	SiO_2	Al
Илменит концентрат	42,0	36,0	3,0	-
Алуминиум прашок	4,0	1,0	1,5	900
Вар	90 (CaO)	-	-	-
Железна руда	98 (Fe_2O_3)	-	-	-

Во одредувањето на количините на FeO и Fe₂O₃ присутни во концентратот, се претпоставува дека количината на FeO во концентратот одговара на формулата на илменитот FeO TiO₂, додека остатокот од железото е во форма на Fe₂O₃. За топење на предгреана смеса треба да се користат 2 kg руда за 100 kg концентрат, а за топење на ладна смеса 11 kg руда. Просечната содржина на вар во смесата изнесува 9 % од масата на концентратот. Притоа, се претпоставува дека:

1. 75 % од TiO₂ се редуцира до Ti; 12,5 % TiO₂ до TiO (троска) и 12,5 % до Ti₂O₃ (троска).
2. 99 % од Fe₂O₃ се редуцира до Fe и 1 % до FeO; 99 % од FeO во концентратот се редуцира до Fe.
3. 90 % од SiO₂ се редуцира до Si.
4. Односот Al/Ti = 0,25.
5. Како редуценс се користи секундарен алуминиум.

Кога се користи алуминиум со мала содржина на силициум, во смесата треба да се додаде феросилициум, за да се подобри редукцијата на титанот. Преголема количина на додаден феросилициум доведува до зголемување на содржината на силициум во легурата, т.е. до создавање феротитан.

6. Количината на редуценс во смесата се претпоставува дека е 110 % од теоретски потребната количина за редукција на титан, железо и силициум оксидите и за пренос на алуминиумот во легурата. Вишокот од 10 % се објаснува со фактот дека алуминиумот се користи делумно за редукција на MnO, V₂O₅ и другите оксиди кои се содржат во смесата а не се претставени во пресметките, и со фактот дека пониските оксиди на железото делумно оксидираат во Fe₃O₄ во текот на процесот на пржење.
7. Со исклучок на Al₂O₃, нечистотиите присутни во алуминиумскиот прашок целосно преминуваат во троската.

Да се одреди содржината на FeO и Fe₂O₃ во концентратот. Во согласност со формулата на илменитот FeO TiO₂, концентратот содржи

$$42,0 * 72/80 = 37,8 \text{ kg FeO, т.е. } 40 \%$$

железо содржано во 37,8 kg FeO:

$$37,8 * 56/72 = 29,4 \text{ kg;}$$

од кои во форма на Fe₂O₃ се наоѓаат:

$$36 - 29,4 = 6,6 \text{ kg;}$$

количината на Fe₂O₃ во концентратот:

$$6.6 * \frac{160}{112} = 9.44 \text{ kg}$$

Оксиди редуцирани од концентратите и рудите:

$$TiO_2 \rightarrow Ti = 42.0 * 0.75 = 31.5 \text{ kg;}$$

$$TiO_2 \rightarrow Ti_2O_3 = 42.0 * 0.125 = 5.25 \text{ kg;}$$

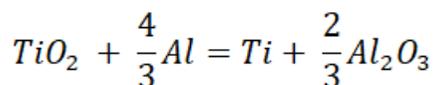
$$TiO_2 \rightarrow TiO = 42.0 * 0.125 = 5.25 \text{ kg;}$$

$$FeO \rightarrow Fe = 37.8 * 0.99 = 37.4 \text{ kg;}$$

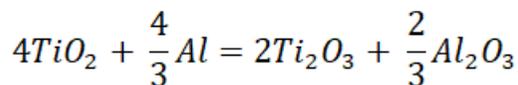
$$Fe_2O_3 \rightarrow Fe = (2.00 * 0.98 + 6.6) * 0.99 = 8.5 \text{ kg ;}$$

$$SiO_2 \rightarrow Si = 3.3 * 0.90 = 2.7 \text{ kg}$$

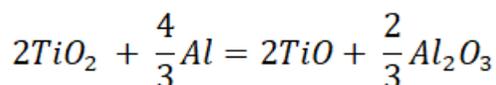
Алуминиум потребен за редукција на оксидите:



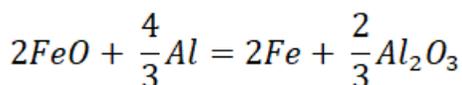
$$31.5 * \frac{36}{80} = 14.35 \text{ kg;}$$



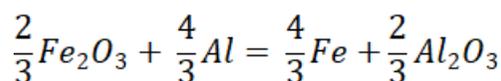
$$5.25 * \frac{36}{320} = 0.59 \text{ kg};$$



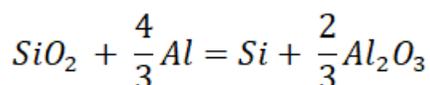
$$5.25 * \frac{36}{160} = 1.18 \text{ kg};$$



$$37.4 * \frac{36}{144} = 9.35 \text{ kg};$$



$$8.5 * \frac{36}{106.6} = 2.96 \text{ kg};$$



$$2.7 * \frac{36}{60} = 1.64 \text{ kg}$$

потребна за редукција на оксидите:

$$14,35 + 0,59 + 1,18 + 9,35 + 2,96 + 1,64 = 30,07 \text{ kg}$$

Алуминиум кој преминува во легурата:

$$31.5 * \frac{48}{80} * 0.25 = 4.73 \text{ kg}$$

Вкупна количина на неопходен алуминиум, вклучувајќи го и вишокот од 10 % :

$$(30 + 4.73) * 1.10 = 38.28 \text{ kg}$$

Количината на потребен алуминиумов прашок:

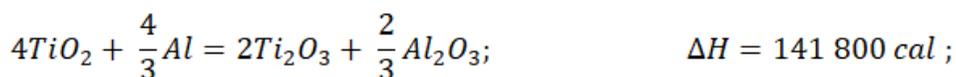
$$38,28/0,9 = 42,5 \text{ kg}$$

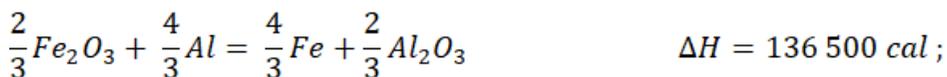
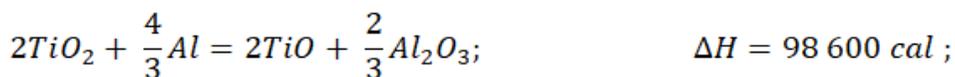
Маса и состав на смесата, kg:

Илменит концентрат	100,0
Железна руда	2,0
Алуминиумов прашок	42,5
<u>Вар</u>	<u>9,0</u>
	153,5

Табела 7.5. Маса и состав на легурата

	Kg	%
Ti	$31.5 * \frac{48}{80} = 18.9$	9,1
Fe	$36.0 * 0.99 + 42.5 * 0.01 = 36.03$	5,5
Al	473	0,27
Si	$2.7 * \frac{28}{60} + 42.5 * 0.015 = 1.90$	2,93
Cu	$42.5 * 0.04 = 1.70$	2,62
Други нечистотии (2,5 %)	1,74	0,58
Вкупна количина на произведена легура	65,00	00





Топлина развиена при редукција на 100 kg концентрат од илменит, kcal:

$TiO_2 \rightarrow Ti$	=	$31,5 * 47600/80$	=18 774;
$TiO_2 \rightarrow Ti_2O_3$	=	$5,25 * 141800/320$	=2 326;
$TiO_2 \rightarrow TiO$	=	$5,25 * 98600/16$	=3 239;
$FeO \rightarrow Fe$	=	$37,4 * 137670/144$	=35 754;
$Fe_2O_3 \rightarrow Fe$	=	$8,5 * 136500/107$	=10 880 ;
$SiO \rightarrow Si$	=	$2,7 * 58367/60$	=2 627

Непресметани оксиди (10 % од вкупните) ...7 360

Вкупно развиена топлина80 960 kcal

Специфична топлина од процесот:

- од редукцијата

$$80960/153,5=527 \text{ kcal kg}^{-1}$$

- од предгревањето на смесата (до 200 °C)

$$30 * 200/100 = 60 \text{ kcal kg}^{-1}$$

$$\text{Вкупно: } 527 + 60 = 587 \text{ kcal kg}^{-1}$$

која вредност ја надминува онаа од 550 *kcal* за kg потребна за металотермиски процес.

Односот меѓу масата на материјалите и развиената топлина зависи од големината на печката и методот на топење и вообичаено изнесува 1500–5000 kg концентрат, со соодветни количини на останатите компоненти. Материјалите се дозираат со висока точност и темелно се мешаат. За полесна хомогенизација, дозирањето се врши по следниот редослед: алуминиумов прашок, вар, феросилициум, а потоа концентратот и железната руда. Температурата на илменитниот концентрат при дозирањето не смее да надмине 600 °C, бидејќи повисоки температури можат да предизвикаат спонтано палење на смесата. Мешањето се изведува во барабанести мешалки или со последователно шаржирање во конусни контејнери.

Феротитанот се топи со долно иницирање на почетна смеса, со што се обезбедува поуниформен тек на процесот. Во дното на печката се шаржираат 200–400 kg подготвена смеса, која се иницира со состав од натриум нитрат и алуминиумов прашок, со електрично вклучување. Запалувањето се врши со усвитена железна прачка или електрична искра. По започнувањето на алумотермискиот процес, остатокот од смесата се додава контролирано, со рамномерно распоредување и со брзина што обезбедува постојано покривање на стопената површина со тенок слој материјал. Пребавното шаржирање предизвикува топлински загуби, а пребрзото може да доведе до зголемена содржина на алуминиум во легурата.

Нормалното загревање се карактеризира со рамномерна потрошувачка на смесата, униформно развивање на реакции и контролирано ослободување на гасови. Процесот трае 10–15 минути, зависно од масата на концентратот. Недостаток на редуценс, ниска специфична топлина или недоволно предгревање доведуваат до побавни реакции и пониски температури. Бурното ослободување на топлина и неправилно развивање на гасови укажуваат на присуство на влага во материјалите или во магнезитната облога. Лошото мешање негативно влијае врз ефикасноста и перформансите на

печката, а сериозните отстапувања можат да доведат и до нејзино оштетување.

По завршување на загревањето и по одложување од 10–15 минути за таложење на металните вклучоци, троската се излева така што металниот ингот останува покриен со слој троска со дебелина од најмалку 100 mm. За подобро искористување на волуменот на печката, понекогаш се применува интермедијарно излевање на троската, по што се додаваат околу $\frac{3}{4}$ од вкупната количина на смесата. Излевањето се врши по околу 10 минути од исклучувањето на струјата.

За олеснување на таложењето на металните честички, понекогаш се додава железна смеса составена од железна руда, феросилициум и вар. По загревањето, оваа смеса рамномерно се распределува по површината на течната троска, со што се одржува температурата и се подобрува таложењето на вклучоците. Редуцираното железо го раствора титанот и ги укрпнува металните честички, при што искористувањето на титанот може да достигне до 77 %.

Смесата го има следниот состав (во една од топилниците), kg:

Железна руда	420
Алуминиумов прашок	105
75 % феросилициум	110
Вар	60

Електричното догревање на троската дополнително го олеснува таложењето. Средството за таложење се додава постепено, а по неговото растопување растопот се одржува под напон уште 15–20 минути. Со ова се намалува потрошувачката на алуминиум на околу 400 kg по тон легура, при искористување на титан од 70–72 %.

Во Lipetsk Ferroalloy Works е развиен процес на производство на феротитан во закосена бања со одделни испусти за троска и метал. Троската се обработува со средство за таложење за подобрување на нејзината течливост и комплетно таложење на вклучоците. По загревањето и кратко задржување, троската се излева, а дел од неа се

третира со вар загреана на 600–800 °C и се излева заедно со металот, при што се добива чиста троска без вклучоци. Овој метод ја зголемува продуктивноста и ја намалува потрошувачката на алуминиум и огноотпорни материјали.

Во Aktyubinsk Ferroalloy Works се применува топење во челични казани, при што смесата се додава врз преостаната троска од претходниот процес. Троската формира заштитна кора на сидовите и ги штити од корозија. По загревањето, троската се излева во посебен казан, а металот, покриен со тенок заштитен слој троска, се излева во калапи. Инготите се задржуваат во печката околу 8 часа, се ладат со вода и се дробат на парчиња со пропишана маса, при што содржината на фини честички под 2,5 mm не смее да надмине 8 %. Хемискиот состав на комерцијален феротитан е даден во табела 7.5.

Табела 7.6. Хемиски состав на комерцијален феротитан

Ti	Si	Al	C	S	P
29,01	3,48	5,62	0,10	0,02	0,03
30,52	3,32	7,18	0,08	0,01	0,03
25,42	4,60	5,95	0,05	0,02	0,02

Искористувањето на титан во производството на феротитан изнесува 72 %. Потрошувачката на суровини по тон легура (20 % Ti) е:

- Илменит концентрат (38 % TiO₂) 1200
- Секундарен алуминиум 483
- 75 % феросилициум 10,5
- Железна руда 90,0
- Вар 100,0
- 45 % феросилициум 7,1

Дистрибуцијата на феротитан според степен (тип) - во % од вкупното производство е:

- TiO – 50 %
- Ti1 – 35 %
- Ti2 – 15 %.

7.2. Прашања и одговори

1. **Зошто титанот се користи во производството на челик?**

Одговор: Бидејќи дејствува како силен редуценс и како легирен елемент; придонесува за дегасирање, стабилизација на азот и подобри механички својства.

2. **Каква е редуктивната моќ на титанот споредено со Si и Mn?**

Одговор: Титанот е значително посупериорен редуценс од силициумот и манганот, но е послаб од алуминиумот и циркониумот.

3. **Кои се клучните предности на редукцијата со титан?**

Одговор: Производите од редукцијата имаат ниска точка на топење и дел од нив може да се искористи како повраток од троската.

4. **Како титанот го „неутрализира“ азотот во челик?**

Одговор: Го врзува азотот во нерастворливи соединенија, со што се намалува неговото штетно влијание врз својствата на челикот.

5. **Дали титанот се користи како самостоен легирен елемент во челик?**

Одговор: Не, вообичаено се користи во комбинација со други легирни елементи.

6. **Зошто титанот се додава кај не’рѓосувачки и термиски-отпорни челици?**

Одговор: Се комбинира со јаглородот (формира карбиди) и ја подобрува отпорноста кон корозија и заварливоста.

7. **Кој ефект го има титанот врз инклузиите од сулфур во челик?**

Одговор: Помага за поуниформна дистрибуција на инклузиите и подобрување на механичките својства преку поефикасно дегасирање.

8. **Во која форма индустриски најчесто се користи титанот во челичната индустрија?**

Одговор: Во форма на феротитан (Fe-Ti легура).

9. **Кои се главните минерали суровини што содржат TiO_2 со комерцијална важност?**

Одговор: Рутил, титанит (сфен), перовскит (а во пракса многу важно и илменит).

10. **Кои се главните суровини за добивање феротитан според поглавјето?**

Одговор: Комплексни железо – титан руди (титаномагнетити) што содржат илменит во комбинација со магнетитна руда.

11. **Во кој опсег варира TiO_2 во титаномагнетитните руди?**

Одговор: Приближно 4,5 – 16 % TiO_2 .

12. **Наведи неколку основни физички својства на чист титан (од текстот).**

Одговор: Атомска маса 47,90; специфична тежина 4,51; Ттопење 1660 °C; Твриење 3260 °C; валентност 2, 3, 4.

13. **Кои соединенија ги гради титанот со железото и кое е стабилно?**

Одговор: $FeTi$ (стабилно) и Fe_2Ti (се јавува само кај карбидни легури/алатни челици).

14. **Зошто при редукција на титанови оксиди со јаглерод не се добива метален Ti ?**

Одговор: Бидејќи титанот формира многу стабилен TiC (титан карбид), па процесот води кон карбидизација наместо до метален титан.

15. **Кои се главните оксиди на титан и каков карактер имаат?**

Одговор: TiO_2 , Ti_2O_3 и TiO ; пониските оксиди (TiO , Ti_2O_3) се базни, а TiO_2 е амфотерен.

16. **Каков е составот и ограничувањето на ферокарбон (феројаглероден) титан?**

Одговор: Околу 15 – 20 % Ti, 5 – 8 % C, 1 – 3 % Si (остаток Fe и нечистотии); поради висок C не е погоден за дезоксидација/дегасирање и како легирен додаток за не'рѓосувачки/специјални челици.

17. **Како се намалува јаглеродот во титановата легура и што се добива?**

Одговор: Со внесување силициум, кој го врзува Ti во силициди; се добива **силикотитан** (~20 – 25 % Ti, 20 – 25 % Si, максимум 1 % C).

18. **Кој е најчестиот индустриски метод за производство на феротитан?**

Одговор: Алумотермискиот метод (редукција на концентрати со Al).

19. **Колкави се типичните степени на редукција/опоравување при алумотермиска редукција (според текстот)?**

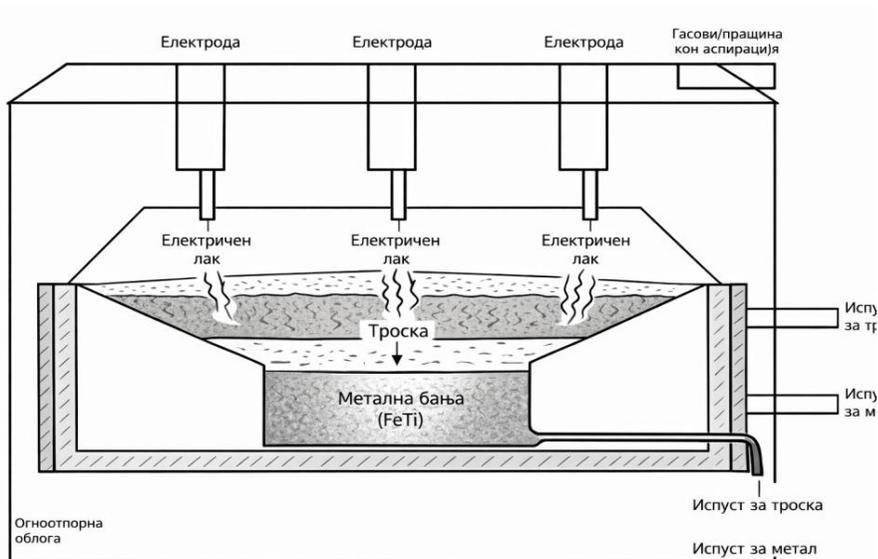
Одговор: Fe-оксиди ~99 % (речиси целосно), SiO₂ до ~80 %, TiO₂ до ~70 – 75 % (дел Ti останува во троската како TiO и Ti₂O₃).

20. **Кои се клучните технолошки услови што влијаат на процесот (вар и предгревање)?**

Одговор: Оптимално CaO (вар) ≈ 20 % од масата на Al може да помогне редукција, но премногу ја снижува температурата и зголемува загубата во троска; предгревање на смесата 190 – 210 °C ја зголемува специфичната топлина и ја подобрува економичноста, но преголемо предгревање може да ја зголеми потрошувачката на Al и да ги влоши условите.

7.3. Задачи

Задача 1 - Материјален биланс за производство на феротитан (FeTi 70) во електролачна



Слика 7.2. – Шематски приказ на EAF за FeTi (едукативно)

А) ЗАДАДЕНО (услови на задачата)

Параметар	Вредност
Производ	1 000 kg FeTi 70
Целен состав (мас.%)	70% Ti; 0.5% C; 1% Al; остаток Fe
Извлекување во метал	$\eta(\text{Ti})=85\%$; $\eta(\text{Fe})=90\%$
Ti-руда (илменит), сува база	TiO ₂ 52%; FeO 30%; SiO ₂ 6%; Al ₂ O ₃ 4%; MgO 2%; CaO 1%; други 5%
Додатен Fe-извор	Челичен отпад 200 kg (98% Fe)

Редуцент	Кокс 550 kg (85% C, 10% пепел, 5% влага)
Топител	Варовник 350 kg CaCO ₃
Моларни маси (kg/kmol)	Ti=47.867; TiO ₂ =79.867; Fe=55.845; FeO=71.845; C=12; CO=28; CaCO ₃ =100; CaO=56; CO ₂ =44

В) СЕ БАРА

- 1) Да се пресмета потребната маса Ti-руда (илменит, сува) за добивање 1 t FeTi 70 при $\eta(\text{Ti})=85\%$.
- 2) Да се пресмета биланс на Fe: колку Fe се добива од челичниот отпад и колку Fe треба да се обезбеди со редукција на FeO од рудата (при $\eta(\text{Fe})=90\%$).
- 3) Да се пресмета составот и вкупната маса на троската (сува) по компоненти: TiO₂, FeO, SiO₂, Al₂O₃, MgO, CaO (од руда и од варовник), пепел, други.
- 4) Да се пресмета минималната маса на гасови (CO, CO₂, H₂O) според стехиометрија (без воздух/N₂).
- 5) Да се состави резиме-табела на материјален биланс (влез/излез).
- 6) (Контролно) Да се провери дали внесениот јаглерод со коксот е доволен за стехиометриска редукција (и колкав е вишокот/недостатокот на C).

РЕШЕНИЕ

- 1) Состав на производ

$$m(\text{Ti}) = 0.70 \cdot 1000 = 700 \text{ kg}$$

$$m(\text{Fe}) = 0.285 \cdot 1000 = 285 \text{ kg}$$

$$m(\text{C}) = 0.005 \cdot 1000 = 5.0 \text{ kg}$$

- 2) Ti биланс → потребен TiO₂ → потребна руда

Формули:

$$m(\text{Ti})_{\text{шаржа}} = m(\text{Ti})_{\text{метал}} / \eta(\text{Ti})$$

$$w(\text{Ti}|\text{TiO}_2) = M(\text{Ti})/M(\text{TiO}_2)$$

$$m(\text{TiO}_2)\text{шаржа} = m(\text{Ti})\text{шаржа} / w(\text{Ti}|\text{TiO}_2)$$

$$m(\text{руда}) = m(\text{TiO}_2)\text{шаржа} / x(\text{TiO}_2)$$

$$m(\text{Ti})\text{шаржа} = 700/0.85 = 823.5 \text{ kg Ti}$$

$$w(\text{Ti}|\text{TiO}_2) = 47.867/79.867 = 0.599$$

$$m(\text{TiO}_2)\text{шаржа} = 823.5/0.599 = 1\,374 \text{ kg TiO}_2$$

$$m(\text{руда}) = 1\,374/0.52 = 2\,642 \text{ kg} \approx 2.64 \text{ t}$$

3) Загуби на Ti како TiO₂ во троска

$$\text{TiO}_2 \text{ во руда: } m(\text{TiO}_2)\text{in} = m(\text{руда}) \cdot x(\text{TiO}_2)$$

$$\text{TiO}_2 \text{ редуцирано за Ti во метал: } m(\text{TiO}_2)\text{ред} = m(\text{Ti})\text{метал} / w(\text{Ti}|\text{TiO}_2)$$

$$\text{TiO}_2 \text{ во троска: } m(\text{TiO}_2)\text{троска} = m(\text{TiO}_2)\text{in} - m(\text{TiO}_2)\text{ред}$$

$$m(\text{TiO}_2)\text{in} = 2\,642 \cdot 0.52 = 1\,374 \text{ kg}$$

$$m(\text{TiO}_2)\text{ред} = 700/0.599 = 1\,168 \text{ kg}$$

$$m(\text{TiO}_2)\text{троска} = 1\,374 - 1\,168 = 206 \text{ kg}$$

4) Fe биланс: придонес од отпад + редуција на FeO од руда

Формули:

$$m(\text{Fe})\text{шаржа} = m(\text{Fe})\text{метал} / \eta(\text{Fe})$$

$$m(\text{Fe})\text{одотпад} = m(\text{отпад}) \cdot x(\text{Fe})$$

$$m(\text{Fe})\text{одруда} = \max[m(\text{Fe})\text{шаржа} - m(\text{Fe})\text{одотпад}, 0]$$

$$w(\text{Fe}|\text{FeO}) = M(\text{Fe})/M(\text{FeO})$$

$$m(\text{FeO})\text{ред} = m(\text{Fe})\text{одруда} / w(\text{Fe}|\text{FeO})$$

$$m(\text{FeO})\text{троска} = m(\text{руда}) \cdot x(\text{FeO}) - m(\text{FeO})\text{ред}$$

$$m(\text{Fe})\text{шаржа} = 285/0.90 = 316.7 \text{ kg Fe}$$

$$m(\text{Fe})\text{одотпад} = 200 \cdot 0.98 = 196.0 \text{ kg Fe}$$

$$m(\text{Fe})\text{одруда} = 316.7 - 196.0 = 120.7 \text{ kg Fe}$$

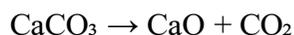
$$w(\text{Fe}|\text{FeO}) = 55.845/71.845 = 0.777$$

$$m(\text{FeO})\text{ред} = 120.7/0.777 = 155 \text{ kg FeO}$$

$$m(\text{FeO})\text{in} = m(\text{руда}) \cdot 0.30 = 793 \text{ kg FeO}$$

$$m(\text{FeO})\text{троска} = 793 - 155 = 637 \text{ kg FeO}$$

5) Варовник, пепел и сумирање на троска (сува)



$$m(\text{CaO}) = 0.56 \cdot 350 = 196 \text{ kg}$$

$$m(\text{CO}_2) = 0.44 \cdot 350 = 154 \text{ kg}$$

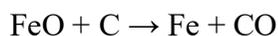
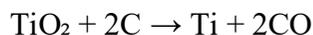
$$\text{Пепел од кокс: } m(\text{пепел}) = 550 \cdot 0.10 = 55 \text{ kg}$$

$$\text{Влага од кокс: } m(\text{H}_2\text{O}) = 550 \cdot 0.05 = 28 \text{ kg}$$

Компонента на троска	kg
TiO ₂ (нередуциран Ti – загуби)	206
FeO (нередуцирано Fe)	637
SiO ₂	159
Al ₂ O ₃	106
MgO	53
CaO (од руда)	26
CaO (од варовник)	196
Пепел од кокс	55
Други оксиди	132
Вкупно троска (сува)	1 570

6) Гасови (минимум) – стехиометрија

Реакции (модел):



$$n(\text{CO}) = 2 \cdot n(\text{Ti}) + n(\text{Fe од руда})$$

$$m(\text{CO}) = n(\text{CO}) \cdot M(\text{CO})$$

Дополнително: CO₂ од CaCO₃ и H₂O од влагата во коксот.

$$n(\text{Ti}) = 700 / 47.867 = 14.624 \text{ kmol}$$

$$n(\text{Fe})_{\text{од руда}} = 120.7 / 55.845 = 2.161 \text{ kmol}$$

$$n(\text{CO}) = 2 \cdot 14.624 + 2.161 = 31.408 \text{ kmol}$$

$$m(\text{CO}) = 31.408 \cdot 28 = 879 \text{ kg}$$

$$m(\text{CO}_2) = 154 \text{ kg}; \quad m(\text{H}_2\text{O}) = 28 \text{ kg}$$

Вкупно гасови (минимум) = 1 061 kg

7) Резиме – материјален биланс (влез/излез)

Струја	Влез (kg)	Излез (kg)
1	Ti-руда (илменит) сува: 2 642	Феротитан (FeTi 70): 1 000
2	Челичен отпад (98% Fe): 200	Троска (сува): 1 570
3	Варовник (CaCO ₃): 350	Гасови (минимум без воздух): 1 061
4	Кокс: 550	
Σ	3 742	3 631

Коментар: Σвлез–Σизлез не се затвора совршено поради поедноставувања (прашина/фуми, воздух/N₂ не е опфатен, делумни оксиди, растворен/неизреагиран C итн.).

8) Контролна проверка на јаглерод (доволност за редукција)

Стехиометриски минимален јаглерод:

за Ti: 2 mol C / mol Ti; за Fe (од FeO): 1 mol C / mol Fe

$$m(C)_{\min} = [2 \cdot n(\text{Ti}) + n(\text{Feодруда})] \cdot M(\text{C})$$

Додади и растворен C во метал: $m(\text{C})_{\text{метал}}$.

$$m(\text{C})_{\min} = (2 \cdot 14.624 + 2.161) \cdot 12 = 377 \text{ kg C}$$

$$m(\text{C})_{\text{вококс}} = 550 \cdot 0.85 = 468 \text{ kg C}$$

Растворен C во метал: 5.0 kg

$$\text{Вишок/недостаток C} \approx m(\text{C})_{\text{вококс}} - [m(\text{C})_{\min} + m(\text{C})_{\text{метал}}] = 468 - (377 + 5.0) = 86 \text{ kg C}$$

ДОДАТОК: ЕНЕРГЕТСКИ БИЛАНС ЗА ЕЛП (EAF) (kWh/t FeTi)

Следниот дел е додаден како продолжение на испитната задача и го опфаќа енергетскиот биланс. Во реални услови, точноста

зависи од мерени податоци (електрична енергија, време на топење, маса на тура, состав и температура на троска/метал, загуби). Тука се користи едукативен модел со типични параметри.

А) Дадено (за енергетски биланс)

Параметар	Вредност
Референтна основа	1 t FeTi 70
Електрична енергија (за модел)	$E_{el} = 5200 \text{ kWh/t}$
Корисна хемиска енергија (за модел)	$E_{chem,useful} = 350 \text{ kWh/t}$
Индустриски мерни податоци (пример-тура)	$\bar{P}=28.0 \text{ MW}$; $t_{on}=2.6 \text{ h}$; $m=8.0 \text{ t}$; $auxiliaries=4500 \text{ kWh/тура}$
Ефикасност трансформатор/секундар (пример)	$\eta_{tr}=0.985$; $\eta_{sec}=0.97$
Конверзија	1 kWh = 3.6 MJ

В) Се бара (енергетски биланс)

- 1) Да се пресмета вкупна влезна енергија E_{in} (kWh/t) и да се прикаже и во MJ/t.
- 2) Да се направи распределба на енергијата по ставки (метал, троска, реакции, гасови/прашина, загуби).
- 3) Од индустриските мерни податоци да се пресмета специфична електрична потрошувачка (kWh/t): $SEC_{el,prim}$, $SEC_{totalsite}$ и приближно SEC_{bath} .

Решение – енергетски биланс

Формули:

- 1) $E_{in} = E_{el} + E_{chem,useful}$
- 2) $MJ/t = (kWh/t) \cdot 3.6$
- 3) $E_{el,prim} \text{ (kWh)} = \bar{P} \text{ (kW)} \cdot t_{on} \text{ (h)}$
- 4) $SEC_{el,prim} = E_{el,prim} / m(t)$

$$5) SEC_{total\ site} = (E_{el,prim} + E_{aux})/m$$

$$6) SEC_{bath} \approx SEC_{el,prim} \cdot \eta_{tr} \cdot \eta_{sec}$$

$$E_{in} = 5200 + 350 = 5550 \text{ kWh/t} \Rightarrow 5550 \cdot 3.6 = 19\ 980 \text{ MJ/t}$$

Влезна енергија	kWh/t	MJ/t
Електрична енергија E _{el}	5 200	18 720
Хемиска енергија (корисен дел) E _{chem}	350	1 260
Вкупно (E _{in})	5 550	19 980

Распределба на енергијата (затворен биланс – едукативно):

Ставка	%	kWh/t
Загревање/топење на метал (FeTi)	10%	555
Загревање/топење на троска	22%	1 221
Ендотермни реакции (редукција TiO ₂ и FeO)	26%	1 443
Загуби со гасови и прашина	20%	1 110
Загуби преку сидови/кров/ладење + електроди	22%	1 221
Вкупно	100%	5 550

Индустриски пример (пресметка од мерни податоци):

$$E_{el\ prim} = 28\ 000 \cdot 2.60 = 72\ 800 \text{ kWh}$$

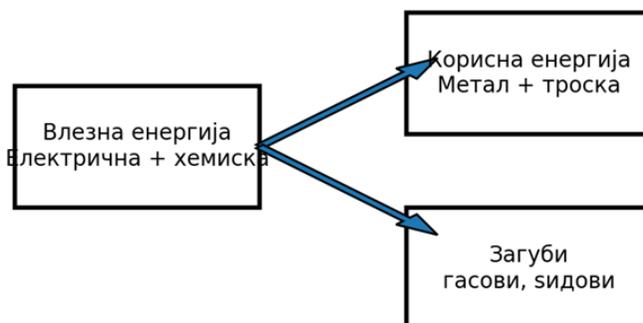
$$SEC_{el\ prim} = 72\ 800/8.0 = 9\ 100 \text{ kWh/t}$$

$$SEC_{aux} = 4\ 500/8.0 = 562 \text{ kWh/t}$$

$$SEC_{total\ site} = (72\ 800+4\ 500)/8.0 = 9\ 662 \text{ kWh/t}$$

$$SEC_{bath} \approx 9\ 100 \cdot 0.985 \cdot 0.970 = 8\ 695 \text{ kWh/t}$$

Илустрации и табеларен преглед (едукативен додаток)



Слика 7.3 – Енергетски тек во електролачна печка за FeTi

На Слика 2 е прикаж поедноставен енергетски тек: влезната електрична и хемиска енергија се распределува на корисна енергија (топење и реакции во металната бања и троската) и загуби преку гасови, огноотпорна облога и системи за ладење.

Табела А – Резиме на материјален биланс (1 t FeTi 70)

Струја	Влез (kg)	Излез (kg)
Ti-руда (илменит)	≈ пресметано	
Челичен отпад	200	
Варовник	350	
Кокс	550	
Феротитан (FeTi 70)		1000
Троска (сува)		≈ пресметано
Гасови (CO, CO ₂ , H ₂ O)		≈ пресметано

Табела В – Резиме на енергетски биланс

Ставка	kWh/t	%
Електрична енергија	≈ 5200	≈ 94
Хемиска енергија (корисен дел)	≈ 350	≈ 6
Вкупно влезна енергија	≈ 5550	100

Овие табели и илустрации служат за подобро визуелно и концептуално разбирање на материјалниот и енергетскиот биланс кај студентите по металургија.

7.4. Листа на кратенки, симболи и индекси (феротитан)

Ознака	Значење	Единица/забелешка
Кратенки		
FeTi	Феротитан (легура железо–титан)	—
FeTi 70	Феротитан со целен состав ≈ 70 мас.% Ti	мас.%
EAF / ЕАП	Електролачна печка	—
ГОСТ	Државен стандард (GOST)	—
SEC	Специфична потрошувачка на електрична енергија (Specific Energy Consumption)	kWh/t
Хемиски симболи и формули (елементи)		
Ti	титан	—
Fe	железо	—
C	јаглерод	—
Si	силициум	—
Al	алуминиум	—
Ca	калциум	—
Mg	магнезиум	—
Cu	бакар	—
Mn	манган	—
V	ванадиум	—
Zn	цинк	—
O	кислород	—

N	азот	—
S	сулфур	—
P	фосфор	—
Оксиди, гасови и соединенија		
TiO ₂	титан диоксид	—
Ti ₂ O ₃	титан(III) оксид	—
TiO	титан(II) оксид (моноксид)	—
FeO	железо(II) оксид	—
Fe ₂ O ₃	железо(III) оксид (хематит)	—
Fe ₃ O ₄	магнетит (можна оксидација при пржење)	—
SiO ₂	силициум диоксид (кварц)	—
Al ₂ O ₃	алумина; главна компонента на троска при алумотермија	—
CaO	калциум оксид (вар)	—
CaCO ₃	калциум карбонат (варовник)	—
MgO	магнезиум оксид	—
CO	јаглерод моноксид	—
CO ₂	јаглероддиоксид	—
H ₂ O	вода (влага/испарување)	—
SO ₂	сулфур диоксид (при оксидациско пржење)	—
TiC	титан карбид	—
Ti ₅ Si ₃ , TiSi ₃	титанови силициди	—

TiSi ₂		
FeTi, Fe ₂ Ti	интерметални соединенија Fe–Ti	—
Симболи – маси и удели		
m	маса	kg, t
x(...)	масен удел/содржина во суровина	— (фракција)
w(A B)	масен удел на А во соединение В (на пр. w(Ti TiO ₂)=M(Ti)/M(TiO ₂))	—
мас. %	масен процент	%
Симболи – количина на супстанција и моларни величини		
n	количина на супстанција	kmol
M	моларна маса	kg/kmol
Симболи – енергија и електрика		
E	енергија	kWh, MJ
Ein	вкупна влезна енергија	kWh/t или MJ/t
Eel	електрична енергија	kWh/t
Echem,useful	корисен дел од хемиска енергија	kWh/t
\bar{P}	средна (просечна) моќност	MW или kW
ton	време под напон / време на работа	h
I	електрична струја	A
U	напон	V, mV
R	електричен отпор	Ω, kΩ, MΩ

1 kWh = 3.6 MJ	конверзија на енергетски единици	—
Симболи – ефикасности и извлекување		
η	степен на извлекување/искористување или ефикасност	—
$\eta(\text{Ti}), \eta(\text{Fe})$	извлекување на Ti, Fe во метал	—
η_{tr}	ефикасност на трансформатор	—
η_{sec}	ефикасност на секундар/електроден систем	—
Термодинамички симболи		
ΔH	промена на енталпија (топлински ефект на реакција)	kcal/kg, kJ/mol (според контекст)
$-\Delta H$	ослободена топлина (екзотермна реакција)	—
$\text{kcal} \cdot \text{kg}^{-1}$	специфичен топлински ефект по маса	kcal/kg
Индекси (подиндекси/ознаки во пресметки)		
метал	во метал	пример: $m(\text{Ti})_{\text{метал}}$
шаржа	во шаржа/шихта	пример: $m(\text{Ti})_{\text{шаржа}}$
in	влез	пример: $m(\text{TiO}_2)_{\text{in}}$
ред	редуцирано	пример: $m(\text{FeO})_{\text{ред}}$
троска	во троска	пример: $m(\text{TiO}_2)_{\text{троска}}$

одруда / одотпад	потекло на металот	пример: m(Fe)одруда
min	минимално	пример: m(C)min
prim	примарно (мерено на напојување)	пример: SECel,prim
totalsite	вкупно на ниво на погон/локација	пример: SEctotalsite
bath	во бања (приближно корисно во печката)	пример: SEcbath
aux	помошни потрошувачи (auxiliaries)	пример: Eaux

Поглавје 8 Фероволфрам

Фероволфрамот (FeW) е легура на железо и волфрам што вообичаено содржи 70–80% W, а остатокот е железо и мали количини придружни елементи (C, Si, Mn, S, P). Претставува важен легирачки додаток во производството на висококвалитетни и алатни челици, брзорезни челици и специјални легури отпорни на абење и високи температури.

Основната улога на волфрамот во челикот е зголемување на тврдоста, жилавоста и топлотната стабилност, како и подобрување на отпорноста кон абење и „црвена тврдост“ (задржување на тврдоста при покачени температури). Поради тоа, фероволфрамот е клучна суровина во индустријата за алатни материјали, машиноградба и енергетика.

Индустриски, фероволфрамот најчесто се добива со карботермиска или алуминотермиска редукција на волфрамови концентрати (шеелит – CaWO_4 или волфрамит – $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$) во електролачни печки, при што се формира стопена легура која по лиење се дроби и класифицира според гранулација.

8.1. Примена на фероволфрам

Волфрамот е еден од најважните легирни елементи во производството на специјални, алатни и некои видови конструкциски челици. Волфрамот ја зголемува тврдина на челикот, неговата јачина на затегнување и еластичноста. Челиците со висока содржина на волфрам (од 3,5 до 19 %) се користат за производство на брзорежачки инструменти. Цементните карбидни легури кои содржат 90 % волфрам, кои во моментот имаат широка примена, се произведени од волфрамови карбиди.

Табела 8.1. Хемиски состав на фероволфрам

Елемент	Симбол	Содржина, %
Волфрам	W	$\geq 99,90$
Јаглерод	C	$\leq 0,02$
Кислород	O	$\leq 0,01$
Азот	N	$\leq 0,01$
Водород	H	$\leq 0,001$
Силициум	Si	$\leq 0,01$
Железо	Fe	$\leq 0,01$
Никел	Ni	$\leq 0,005$
Молибден	Mo	$\leq 0,02$
Кобалт	Co	$\leq 0,005$
Фосфор	P	$\leq 0,005$
Сулфур	S	$\leq 0,005$

Бидејќи некои волфрамови концентрати имаат значителна содржина на молибден (2 – 4,5 %), фероволфрамот се топи заедно со молибденот.

8.2. Физичко-хемиски својства на волфрамот

Волфрамот (W) е елемент од шестата група на Периодичниот систем. Неговата вкупна содржина во Земјината кора е занемарлива (0,0009 %). Откриен е од шведскиот научник К.Шил (*K. Scheele*) во облик на CaWO_4 . Во 1783 г. волфрамот, исто така, е пронајден и во минерал наречен волфрамит $(\text{Fe, Mn})\text{WO}_4$.

Речиси сто години волфрамот не се користел, но во втората половина од XIX век се направени експерименти со кои се означува почетокот на примената на волфрамот во челикот, заради подобрување на својствата на челикот. Неговата примена станува сè почеста појава во почетокот на XX век, кога е употребен во производството на алатните челици.

Чистиот волфрам се добива со редукција на неговите оксиди со помош на водород. Тој е метал со сребрена боја и ги има следниве физичко-хемиски својства:

1.	Атомска маса	183,92
2.	Специфична тежина	19,32
3.	Валентност	2 – 6
4.	Точка на топење, °C	3400
5.	Точка на вриење, °C	5927
6.	Тврдина, НВ	400

Волфрамот значително оксидира во воздух при загревање од 400 до 500 °C, а и над овие температури. Точката на топење на волфрамовите легури се зголемува со зголемување на содржината на волфрам. Точката на топење на легура која содржи 70 – 80 % W е 2000 °C. Со јаглерод, волфрамот формира карбиди, т.е. WC, со 6,12 % C, и W₂C со 3,16 % C. Карбидните вклучоци (инклузии) го прават волфрамот кршлив. Точката на топење на W₂C е 2750 °C. Со силициум, волфрамот гради две соединенија: W₂Si₃ и WSi.

Со кислородот, волфрамот гради неколку оксиди. Волфрам диоксид – кафеав прашок со специфична тежина од 12,11, точка на топење од 1227 до 1327 °C и точка на вриење од 1727 °C. Волфрамовиот (WO₃) триоксид е најстабилен оксид на волфрамот и во природата се јавува во неколку волфрамови руди. Има жолта боја, специфична тежина од 7,16 и точка на топење од 1473 °C.

8.3. Суровини

Главни суровини кои се користат во производството на фероволфрам се рудни концентрати на волфрамот. Бидејќи уделот на волфрамот во рудите е многу мал, тие се сметаат за комерцијални ако содржат над 0,2 % WO_3 .

Главни волфрамови минерали се: волфрамитот, шелитот, ферберитот и хубнеритот.

1. Волфрамитот $(Fe, Mn)WO_4$ е прашок со црно-кафеава боја со метален сјај. Неговата специфична тежина е 7,14 – 7,50. Чистиот минерал содржи 75 % WO_3 и 25 % $MnO+FeO$.
2. Шелитот $CaWO_4$ има светложолта до темно црвена боја и специфична тежина од 5,9 до 6,1. Содржината на WO_3 во минералот варира од 71 до 80 %, во зависност од содржината на нечистотии.
3. Ферберитот $FeWO_4$ е црн минерал со специфична тежина од 7,5, и содржи 76,5 % WO_3 и 23,5 % FeO .
4. Хубнеритот $MnWO_4$ е минерал со кафеава или темноцрвена боја, и специфична тежина од 7,2.

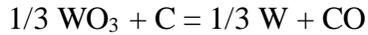
Од сите наведени минерали, најчеста е појавата на волфрамитните руди, на кои отпаѓа 95 % од влезните волфрамови суровини во светот.

Најголемите наоѓалишта на волфрамови руда во светот се наоѓаат во Кина, Австралија, Кореја и Бурма. Поголеми наоѓалишта, исто така, се забележани и во Русија, каде фероволфрамот се произведува од волфрамитни и шелитни концентрати.

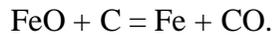
8.4. Технологија на топење на фероволфрам

Оксидите на волфрам можат да бидат редуцирани со силициум, алуминиум или јаглерод. Зголемувањето на содржината на волфрам резултира во зголемување на вискозноста на легурата, со што се спречува подоцнежната карбуризација.

Најчесто користениот метод за производство на фероволфрам е симултаната редукција на волфрамовите и железните оксиди во електропечка со помош на јаглерод:



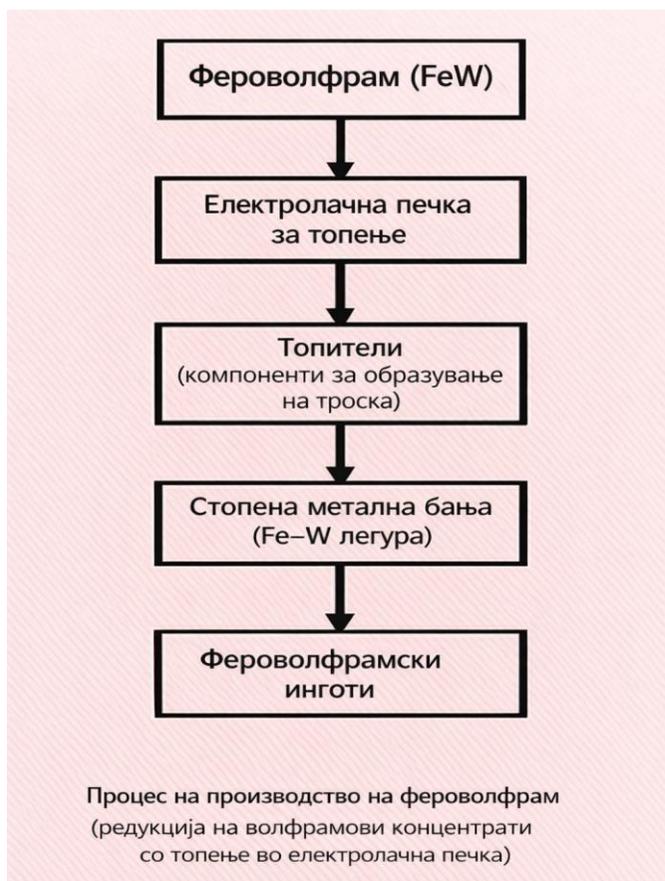
Процесот започнува на 690 °C, а истовремено се редуцира и железо монооксидот (започнувајќи од 950 °C):



Пред 1937 г. во Русија, фероволфрамот се произведувал во вид на инготи. Во 1937 г. е промовиран континуираниот процес на топење, од страна на В.Н. Гусаров. Процесот се состои од црпење на легурата од металната бања и периодично излевање на троската.

За добивање на фероволфрам се користат следниве суровини:

- 1) Волфрамов концентрат, компонентата која е носител на содржината на волфрам;
- 2) Кокс, кој се користи за редукција на волфрамовите и железните оксиди. Тој може да биде разновиден, но мора да има минимална содржина на фосфор, сулфур и пепел. Најчесто се користат фин (ситен) или кокс здробен во парчиња помали од 20 mm;
- 3) 75 % феросилициум се користи за брза и целосна редукција на волфрамовиот оксид содржан во троската, и се користи пред излевањето на троската;
- 4) Железни струготини се внесуваат со смесата со цел да се редуцира вискозноста на легурата (ова резултира во намалување на содржината на волфрам) и да се овозможи црпење на легурата. За да се избегне онечистувањето, железните струготини не треба да содржат обоени метали и да не се од сив лив.



Слика 8.1. Шема на технологија на топење на фероволфрам

(Фероволфрамот се добива со редукција на волфрамови концентрати (шеелит или волфрамит) во електролачна печка. Во процесот се додаваат топители (компоненти за образување на троска) со цел формирање течна троска, врзување на нечистотиите и регулирање на вискозоста и основноста на системот. При високи температури се формира стопена Fe-W легура која по излевањето и кристализацијата се добива во форма на фероволфрамски инготи).

Смесата е составена од 100 kg концентрат, кој се додава во порции кои овозможуваат добивање стандарден метал, како во облик на основен елемент, така и како нечистотиите. Распределбата на елементите во процесот на добивање е дадена во табела 7.2.

Табела 8.2. Распределба на елементи

Елемент	Повраток, %		
	во метал	во троска	во загуби
W	99*	0,15	0,80
Mn	4	85	11
Fe	90	7	3
P	100**	-	-
Cu	90	10	-
As	20	-	80
Sn	25	-	75
S	10***	40	50

* 0,05 % се други нечистотии

** од процентот содржан во концентратот, под претпоставка дека фосфорот од остатокот од компонентите на смесата ги претставува загубите

*** Исто како и фосфорот

Зголемувањето на содржината на волфрамов оксид во троската го спречува преминувањето на нечистотиите во легурата (јаглород, силициум, манган).

Количината на кокс по шаржа се движи од 8 до 10 kg. Количината на потребно железо за 100 kg концентрат, се пресметува со формулата:

$$\frac{0.286 * A - (0.7B + 0.23C + D)}{0.90}$$

каде:

- A - средната содржина на волфрамов оксид во концентратот,
- B - средната содржина на железо оксид во концентратот,
- C - количината на феросилициум за нагодување на троската на 100 kg концентрат,
- D - количината на железо внесена со црпалката и железните прачки.

Потрошувачката на феросилициум по 100 kg концентрат изнесува од 7 до 10 kg.

Смесата од материјали се пренесува од дозирни садови преку инки до контејнери со самозаполнување или се шаржира во печката со машина.

Фероволфрамот се топи во трифазна електролачна печка со 2500 kVA и линиски напон од 178 и 149 V. Печката е опремена со ротациски механизам за да се обезбеди рамномерно загревање на металот низ пресекот на огништето.



8.2. Печка за топење на фероволфрам

Создавањето на заштитен метален слој (на ретортата) е клучната почетна операција. До овој момент, околу 10 тони фероволфрам се шаржирани во печката. Првите два-три дена легурата не се црпи од печката, а концентратот се шаржира истовремено со шаржирање на коксот, додека одвоената троска се излева периодично.

Рафинирањето на легурата се реализира при напон од 178 V, што ја зголемува брзината на шаржирање и збогатување на троската. За време на периодот на црпење, легурата треба да биде во облик на паста за да се олесни оваа операција. Затоа, печката се нагодува на вториот напон за време на овој период (149 V), електричните лакови се скратени, загубите во топлина се намалуваат и се осигурува темелно загревање на металот.

Процесот на топење на фероволфрам се состои од следниве етапи:

Рафинирање	3 – 3,5 часа
Црпење	1,5 – 2,5 часа
Нагодување (порамнување) на троската	40 мин.
Излевање на троската	15 – 20 мин.
Поставување и лизгање на електродите	30 – 40 мин.

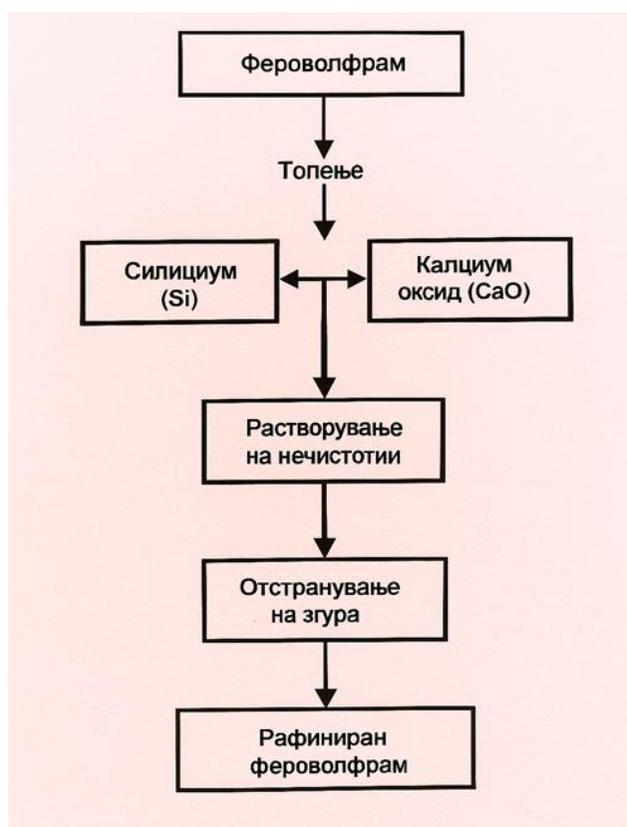
Легурата во печката се збогатува со нечистотии за време на периодот на нагодување (порамнување) на троската (манган, силициум, јаглерод). На огништето се формира слој на нискотопива течна троска, која содржи 5 – 7 % Si, 2 – 4 % Mn и 52 – 54 % W. Вкупната количина на железни струготини (потребна за обезбедување на бараната топлина) се шаржира на почетокот за да го забрза рафинирањето, резултирајќи во намалување на вискозноста на легурата и содржината на волфрам.

Концентратот се шаржира во порции од 300 до 500 kg, по топењето на железните струготини и повратокот од процесот, и при загревање на печката од 30 мин. Првата серија концентрат темелно

се загрева. Приближниот состав на троската во тој даден момент е прикажан во табела 8.3.

Табела 8.3. Приближен состав на троска по периодот на топење на железните струготини и повратокот, %

WO ₃	FeO	SiO ₂	MnO	Ca	MgO	Al ₂ O ₃
22,2	19,6	28,5	13,8	9,5	2,7	2,3
35,04	16,3	27,8	12,15	7,6	1,3	2,42
21,20	16,51	32,32	10,8	8,6	1,3	1,8
18,70	20,9	32,4	14,5	10,5	1,2	2,3
24,83	23,1	31,0	8,8	10,1	0,6	1,67



8.3. Постапка за рафинирање на фероволфрам

Процесот на рафинирање на легурата од нечистотиите, како силициум и манган, продолжува на границата метал-троска. На почетокот, оксидацијата на нечистотиите се случува со голема брзина, но потоа, со намалувањето на содржината на силициум и манган, а со тоа збогатувањето на легурата со волфрам, процесот станува побавен. Брзината на процесот во дадениов случај е одредена не само со температурата на троската и концентрациите на реактивните состојки, туку и со физичките својства на легурата, т.е. нејзината флуидност.

Одржувањето на загреана печка и скратувањето на времето за поставување на огништето и лизгање на електродите се главните фактори кои влијаат врз брзината на рафинирање. Процесот на активно рафинирање вообичаено завршува со интензивно вриење на бањата, проследено со земање два или три примероци за одредување на содржината на силициум и манган (со анализа со висока брзина). Доколку добиениот метал одговара на барањата, тогаш тој се црпи од печката.

Фероволфрамот се црпи со помош на челични црпалки. Црпалките (лопатките) наполнети со метал се ладат во бања со проточна вода. Потоа, инготите се избиваат од лопатките и се ставаат во садови. Контролата на квалитетот на металот за време на црпењето од печката бара повремено набљудување на преломот на инготите и одредување на нивниот квалитет, класифицирајќи ги на следниот начин на:

- **добар примерок** – долната површина е груба со мали шуплини а горната површина е брановидна; ломот е ситнозрнест и едноличен;
- **примероци со висока содржина на силициум и манган** - имаат мазна и сјајна долна површина и сребреникав прелом без видливи зрна;
- **примерок со поголема содржина на јаглерод** - има остра структура со бои кои се прелеваат и мазна долна површина.

- *Легура сиромашна со волфрам* - има мазна горна површина и макрокристалиничен прелом.

За време на целиот период на црпење на легурата од печката се проверува содржината на силициум и манган во легурата со помош на метод за брза анализа. Легурата се црпи по целата површина на бањата. Вообичаено, околу 70 – 75 kg легура се црпат од секоја порција на шаржиран концентрат, во зависност од содржината на волфрам оксид во концентратот, состојбата на заштитниот слој и нивото на огништето. Прекумерно црпење, пак, предизвикува топење на блоковите на печката и горење на сидот. Особено важно во текот на овој период на црпење на легурата од печката е да се одржува легурата загреана и во форма на паста, за да се олесни оваа операција. Истовремено, концентратите се шаржираат во мали серии (100 – 200 kg) за време на периодот на црпење. Исто така, во мали порции се шаржира и коксот за да се обезбеди нормалната работна троска да има благ облик на пена. Троската приближно содржи 11,18 % WO_3 , 25,9 % FeO , 33,9 % SiO_2 , 15,8 % MnO , 10,8 % CaO , 2,48 % MgO и 2,74 % Al_2O_3 .

Температурата на троската може да се нагоди со менување на брзината на шаржирање. Кога брзината на шаржирање е нормална, потрошувачката на енергија по 100 kg шаржа изнесува 260 – 300 kWh; троската е тогаш повискозна и пенлива како резултат на CO меурите. Пенливата троска има значително поголем електричен отпор и обезбедува подлабокото навлегување на електродите и поефикасно загревање на металот. Доколку се намали брзината на шаржирање или доколку нема доволно редуценс во смесата, троската се прегрева, запенувањето се намалува или целосно запира, електродите се поставени високо, електричните лакови се голи и се појавуваат локални *hot-spots*. Покрај ова, брзината на шаржирање на концентратот зависи и од состојбата во која се наоѓа легурата: ако црпењето на легурата станува отежнато, тогаш брзината на шаржирање треба да се намали; ако металот е прегреан, брзината треба да се зголеми (коксот и концентратите треба да се шаржираат во почести интервали). Со шаржирањето на концентратите се престанува на крајот на процесот на црпење.

Целта на процесот на создавање троска е да се истисне содржината на волфрам пред излевањето. До создавање троска доаѓа под влијание на феросилициумот и малата количина на кокс, кој се шаржира во еднакви интервали. Штом ќе се добие задоволителен примерок на троска, температурата се одржува во период од некои 10 – 15 мин., а потоа троската се излева. Финалната троска го има приближно следниот состав: 0,22 % WO_3 , 0,68 % FeO , 47,38 % SiO_2 , 24,01 % MnO и 20,12 % CaO .

Во исти временски интервали во текот на излевањето на троската се земаат дванаесет примероци за да се утврди содржината на волфрам триоксидот во примероците. Троската со WO_3 над 0,3 % се претопува, а доколку содржината на WO_3 е помала од таа вредност, тогаш се носи на отпад.

За време на процесот на топење можат да настанат следниве отстапувања во однос на нормалните работни услови:

1. Металот има висока содржина на силициум, манган или јаглород. Зголемена содржина на наведените нечистотии е показател за лоша рафинација, т.е. краток период на времетраење на рафинацијата, но, исто така, укажува и на тоа дека во тој момент троската била сиромашна.
За намалување на содржината на силициумот, манганот и јаглородот, мора да се продолжи времето на рафинација, а црпењето да се запре. Треба да се продолжи со шаржирање на концентратот, но во мали порции, а троската треба да биде доволно загреана. Ако троската е богата со волфрам оксид, не треба да се шаржира концентратот, а бањата треба адекватно да се загрева и растопот систематски да се растресува.
2. Металот не е растопен (т.е., металот е „валкан“). Шаржирањето на концентратите врз незагреана троска, преголемата брзина на шаржирање, итн. може да предизвика појава на нерастопен метал или нерастопена смеса на легура со концентрати. Создавањето богат слој врз огништето низ кој дифузијата е значително отежната, го спречува

рафинирањето и црпењето на легурата. Понатамошното шаржирање на концентрати, во овој случај, ја збогатува троската и доведува до прекумерна ерозија на сидовите на печката. За да се елиминира овој ефект, шаржирањето треба да се запре, а огништето треба добро да се загрее. Во некои случаи, за да се олесни овој процес можат да се додадат и железни струготини во печката.

3. Нерегуларното црпење од површината на металната бања и недоволната загреаност на печката (кога легурата главно се топи под електродите), може да доведе до создавање метални саламандери – „печурки“ – кои предизвикуваат проблеми во работата на печката. Во ваков случај, електродите се поставени плитко, и напонот не е стабилен. Вишокот на дното се елиминира со шаржирање железни струготини и феросилициум, како и со интензивирање на црпењето.
4. Работата со многу богати троски може да доведе до нарушување на бањата. Бидејќи блоковите се облепени со нерафинирана легура, значителните количини на нечистотии кои ги содржи можат да реагираат со богатата троска, како резултат на што заштитниот слој се загрева и се топи. Во ваков случај е потребно да се преземат следниве мерки (во зависност од степенот на ерозија):
 - а) кога ерозијата на сидовите е занемарлива, треба да се додадат мали количини на кокс на оние места каде е воочено постоењето на ерозијата;
 - б) при поголем степен на ерозија е потребно да се обложени со кора и легура земена од огништето;
 - в) кога доаѓа до нарушување на бањата, струјата треба да се исклучи и блоковите треба да бидат обложени со отпадот од легурата и легурата од огништето.

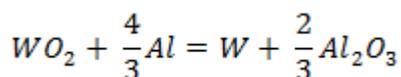
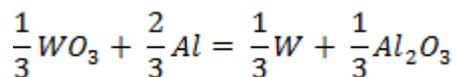
Исцрпениот (извадениот) фероволфрам се става во барабан во кој површината на инготите се чисти од троска. Барабанот ротира 40 – 45 мин. По празнењето на барабанот, се зема примерок за хемиска анализа.

Специфичните суровини и потрошувачката на електрична енергија по тон волфрам, како и опоравувањето на волфрамот во процесот на производство на фероволфрам се следните:

Волфрамов концентрат (60 %), kg	1529
Феросилициум 75 %, kg	110
Железни струготини, kg	70
Кокс, kg	115
Анодна паста, kg	75
Челични праќи, kg	55
Електрична енергија, kWh	3500
Опоравување на волфрамот, %	99,0

8.5. Алумотермиско производство на фероволфрам

Фероволфрамот може да се произведе и без примена на печки, преку редукција на волфрам оксидот со алуминиум:



Топлината која се развива е доволна за комплетно да ја растопи смесата и за да обезбеди оптимално одделување на металот од троската. Овој метод бил користен во поранешниот Советски Сојуз за производство на фероволфрам со висока содржина на волфрам.

Во една од топилниците во поранешниот Советски Сојуз, фероволфрам се добива од шелитни концентрати со алумотермиски метод во електролачна печка.



Слика 8.4. Алумотермиско производство на фероволфрам превод во сликата

Составот на смесата за алумотермиско добивање е следниот, во kg:

Шелит концентрат.....	2500
Примарни алуминиумски зрна	500
Железни струготини	70
Железна руда	30 – 40
Вар	50

Варот се додава одделно, следејќи го топењето на смесата. Топењето се реализира со грундирање (премачкување) на дното во огништето на електролачна печка осидано со магнезитни тули. Смесата се додава во печката преку т.н. хранилки. Времетраењето на алумотермиското топење е околу 30-тина минути, потоа електродите се спуштаат и растопот се загрева под дејство на електрична струја во времетраење од 30 минути, по што троската се излева. Металот и остатоците од троската се загреваат еден час. Троската со до 0,5 % волфрам триоксид се фрла (одложува на отпад), додека побогатите троски се претопуваат. Бањата се лади 16 часа, металниот ингот се опоравува, лади со вода и е обработен.

Потрошувачката на материјали по тон фероволфрам, по пат на користење на овој метод на производство е следната:

Алуминиумски инготи, kg	322
Шелит, kg	1550
Железна руда, kg	28
Електроди 150 mm, kg	22
Електрична енергија, kWh	1059
Вар, kg	14
Железни струготини, kg	37,6
Опоравување на волфрамот, %	97 – 98

8.6. Прашања и одговори

1. Каде најмногу се применува фероволфрамот (волфрамот) во металургијата?

Одговор: Како легирен елемент во специјални, алатни и дел од конструкциските челици, особено кај брзорежачки и високоотпорни челици.

2. Кои својства на челикот ги подобрува волфрамот?

Одговор: Ја зголемува тврдината, јачината на затегнување и еластичноста; ја зголемува и отпорноста на високи температури кај алатните челици.

3. Во кој опсег на содржина на W се челици за брзорежачки алати?

Одговор: Приближно 3,5 – 19 % W.

4. Зошто цементните карбидни легури со висок W имаат широка примена?

Одговор: Бидејќи се базираат на волфрамови карбиди, даваат исклучително висока тврдина и отпорност на абеење (типично за алатни материјали).

5. Кои се основните физичко-хемиски својства на волфрамот (од текстот)?

Одговор: Атомска маса 183,92; специфична тежина 19,32; валентност 2 – 6; точка на топење ~3400 °C; точка на вриење ~5927 °C; тврдина ~HV 400.

6. Како се однесува волфрамот при загревање во воздух?

Одговор: Значително оксидира во воздух веќе при 400 – 500 °C и над тие температури.

7. **Кои карбиди ги формира волфрамот со јаглерод и која е последицата во легурата?**

Одговор: Формира WC и W₂C; карбидните инклузии можат да ја зголемат **кршливоста** на волфрамот/легурата.

8. **Кои се главните волфрамови минерали-суровини за производство на фероволфрам?**

Одговор: Волфрамит, шелит (CaWO₄), ферберит (FeWO₄) и хубнерит (MnWO₄).

9. **Кој е најчестиот индустриски метод за производство на фероволфрам според поглавјето?**

Одговор: Симултана редукција на волфрамови и железни оксиди во трифазна електролачна печка со јаглерод (кокс), при што се формира CO.

10. **Што е алумотермиско производство на фероволфрам и зошто се користи?**

Одговор: Производство со редукција на WO₃ со Al без класично електропечко топење; развиената топлина е доволна за растопување и добро одделување метал/троска, а методот е погоден за фероволфрам со висока содржина на W (во пракса често со дополнително електрично догревање во печка).

Поглавје 9 Феромолибден

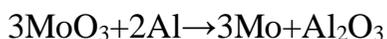
9.1. Вовед

Феромолибденот (FeMo) претставува железна легура со висока содржина на молибден, најчесто во граници од 60–75% Mo, додека остатокот е железо и мали количини придружни елементи (C, Si, S, P, Cu). Тој е еден од најзначајните легирачки додатоци во современата челична индустрија, особено при производство на конструкциски, алатни, нерѓосувачки и топлоотпорни челици.

Молибденот како легирачки елемент има изразено поволно влијание врз механичките и експлоатационите својства на челикот. Тој ја зголемува јачината и жилавоста, ја подобрува отпорноста кон ползење при покачени температури и ја зголемува отпорноста кон корозија, особено во агресивни медиуми. Во нерѓосувачките челици молибденот ја подобрува отпорноста на питинг-корозија, додека кај алатните и брзорезните челици придонесува за зголемена тврдина и стабилност на карбидната фаза. Важна карактеристика на молибденот е неговата способност да формира стабилни карбиди

(Mo₂C), кои ја подобруваат отпорноста на абeње и топлотната стабилност на материјалот.

Индустриски, феромолибденот најчесто се добива со алуминотермиска редукција на молибден(IV)-оксид (MoO₂) или молибден(VI)-оксид (MoO₃), добиени од концентрат на молибденит (MoS₂). Процесот се изведува во челични садови обложени со огноотпорен материјал, при што алуминиумот служи како редуцент:



Освободената топлина од екзотермната реакција овозможува топење на добиениот метал и формирање легура со железо. Во одредени случаи, производството може да се врши и во електролачни печки, особено кога се бара прецизна контрола на составот.

По завршување на реакцијата, стопената метална бања се одвојува од троската (претежно Al₂O₃) и се излева во калапи, при што се добиваат феромолибденски инготи. Потоа следи дробење и класификација според гранулација, во зависност од барањата на челичарниците.

Феромолибденот се додава во течен челик во фаза на легирање, најчесто во лонец или во секундарна металургија, каде што обезбедува добра растворливост и висока искористливост на молибденот. Благодарение на неговата стабилност, висока точка на топење и силно легирачко дејство, феромолибденот има клучна улога во производството на високојакосни, корозионоотпорни и топлоотпорни челици што се користат во енергетиката, нафтената индустрија, машиноградбата и хемиската технологија.

Со оглед на растечките барања за материјали со подобрени перформанси, феромолибденот останува стратегиски значајна феролегура во современата металургија.

9.2. Суровини

Молибденот е 37 елемент во однос на застапеноста во Земјината кора. Неговата содржина во неа изнесува 0,0003 %. Во чист облик, молибденот не може да се најде во природата. Негови главни рудни минерали се молибденитот и волфенитот. Молибденитот – молибден сулфат (MoS_2) однадвор изгледа како графитот, но е двапати потежок (специфична тежина 4,7). Чистиот минерал содржи 59,95 % Мо и 40,05 % S. Волфенитот е молибдат со олово PbMoO_4 (специфична тежина 6,7 – 7,0) и жолто-портокалова боја. Чистиот минерал содржи 25,15 % Мо.

Молибденовите минерали се растурени и нивната содржина во рудите е занемарливо мала. Рудите со 0,5 % Мо се сметаат за комерцијални. Сепак, пред нивното металуршкото топење тие треба да се преработат за да се збогатат со молибден. Нивниот состав, според ГОСТ 212-48, е даден во табела 7.1.

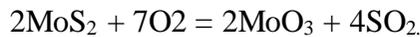
Табела 9.1. Хемиски состав на концентрати на молибден

Степен (тип)	Содржина на нечистотии, %						примена
	Mo min.	SiO ₂	As	Sn	P	Cu	
		max.					
КМ1	50	5	0,07	0,07	0,07	0,5	Мо1
КМ2	48	7	0,7	0,07	0,07	1,0	Мо2
КМ3	47	9	0,07	0,07	0,15	2,0	Мо3

Суров молибден концентрат кој содржи 37 – 40 % S најпрво се подложува на пржење во печки за пржење со повеќе огништа, за да се отстрани сулфурот. Ваквата печка за пржење е прикажана на 9.1, и се состои од железна цилиндрична обвивка 1, во внатрешноста осидана со огноотпорни тули. Централното коцје 2, поставено во центарот на печката за пржење, работи на електромотор со систем од

запчаници. Мешалки 4 со сечила 5 се поставени на централниот дел на копјето. Суровиот концентрат се шаржира на првото (најгорно) огниште на печката за пржење, а потоа се придвижува под дејство на сечилата и паѓа низ отвори во огништата. На крајот на процесот на пржење, материјалот се празни низ отворот.

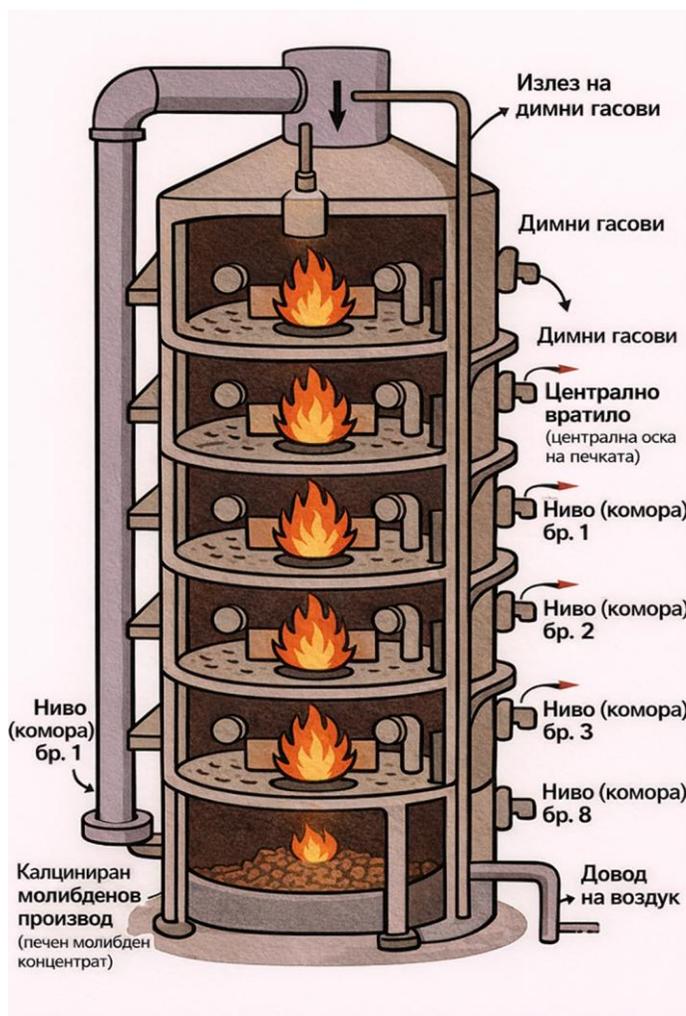
Реакцијата на пржење на концентратот на молибден е следната:



Оксидацијата на молибден сулфидот со создавање на молибден оксид започнува на 360 °C, за честички помали од 0,063 mm; со зголемување на димензиите на честичките од 0,09 до 0,127 mm, температурата на спонтано запалување се зголемува на приближно околу 500 °C. Брзината на реакцијата се зголемува со пораст на температурата. Сепак, MoO₃ се карактеризира со висока испарливост, што ја зголемува температурата, и затоа максималната температура на пржење која е дозволена не смее да надмине 650 – 700 °C.

Оптималните услови за пржење бараат соодветно мешање на пржениот материјал, снабдување со кислород и отстранување на сулфурните гасови од реакциската зона со помош на т.н. вештачки провев (струење). Големо влијание врз текот на процесот имаат рамномерната брзина на шаржирање на концентратот, константната содржина на молибден или содржината на сулфур во смесата, како и константното сортирање на концентратот (оксидацијата на молибденитот во големи парчиња, додека останатите услови остануваат непроменети, е побавна од случајот на оксидација на дисперзирани честички со поголема реактивна површина).

Доколку се внимава на овие услови, производноста на печката (капацитетот на производство) изнесува 110 – 120 kg пржен концентрат на метар квадратен од површината на огништето за 24 часа.



Слика 9.1. Печка за пржење молибден со повеќе огништа

(Повеќеетажната печка (*multiple-hearth furnace*) претставува вертикална цилиндрична печка со повеќе кружни нивоа (комори), распоредени едно над друго околу централно вратило. Таа се користи за оксидациона калцинација (печење) на молибденитен концентрат (MoS_2) со цел добивање технички молибден(VI) - оксид (MoO_3), кој претставува основна суровина за производство на феромолибден. Процесот се одвива континуирано. Ситно мелениот молибденитен концентрат се внесува во горниот дел на печката и постепено се движи од едно ниво на друго со помош на ротирачки гребла прицврстени на централното вратило. Материјалот се пренесува наизменично од периферијата кон центарот и обратно, при што постепено се спушта кон долните комори.

Во текот на спуштањето низ печката, содржината на сулфур постепено се намалува, а на долните нивоа се добива калциниран молибденов производ – технички MoO_3 со ниска содржина на сулфиди. Квалитетот на производот зависи од контролата на температурата, времето на задржување и количината на доведен воздух. Повеќетажната печка овозможува: добра топлинска искористеност (контраструен режим), континуирана работа, рамномерна оксидација на честичките, релативно стабилна и контролирана технологија.)

Печката се шаржира со 600 – 840 kg концентрат/час, во зависност од неговиот состав:

- Концентрат без повраток 600 – 620 kg/h
- Концентрат со повраток од преципитаторите и прашина (15 – 20 %) 690 – 710 kg/h
- Концентрат со додаден концентрат отфрлен поради сулфур, и повраток од огништето (15 – 20 %) 720 – 740 kg/h
- Остаток 820 – 840 kg/h

Работните услови во текот на пржењето, во однос на температурата треба да бидат:

Број на огништето	2	3, 4, 5	6,7	8
Температура, °C	400	до 700	600 – 650	до 500

Пржениот концентрат се празни континуирано од 8 огништа во конвеер. Пржен концентрат на молибден содржи околу 80 – 90 % MoO_3 , 3 – 8 % FeO, 3 – 10 % SiO_2 , 0,4 – 2,0 % CuO, 0,05 – 0,15 % S и 0,02 – 0,15 % P.

Пржениот концентрат се дели во три типа, во зависност од содржината на сулфур: степен (тип) 1 со до 0,09 % S, степен (тип) 2 со до 0,10 – 0,12 % S и степен (тип) 3 со до 0,13 – 0,15 % S. Во случај концентрацијата на сулфур во пржениот концентрат да надминува 0,15 %, концентратот се подложува на повторно пржење.

Еден од основните фактори кој го одредува степенот на ефикасност на пржењето е отпорот. Процесот на пржење предизвикува значително абење на сечилата, а насобирањето на

концентратот врз огништето може да доведе и до запушување на печката. Пред топењето, пржениот концентрат се дроби во валчести дробилки или дробилки со чекан.

Редуценси. За првата група се користи 75 % феросилициум со 76 – 77 % Si, и 77 – 78 % Si за втората група, за редукција на молибден и железо оксидите внесени во концентратот и железната руда. Феросилициумот се дроби во парчиња со димензии од 10 до 20 mm, а потоа се меле се додека не се добие прав, во мелници со топчиња. Прав со зрна над 3 mm не се подложува на топење. Исто така, за да се поддржи развивањето на топлина во процесот, како редуценс се користат и алуминиумов прашок добиен од секундарен алуминиум и дуралуминиум. Сортирањето на алуминиумовиот прашок треба да ги задоволи барањата (според техничките спецификации):

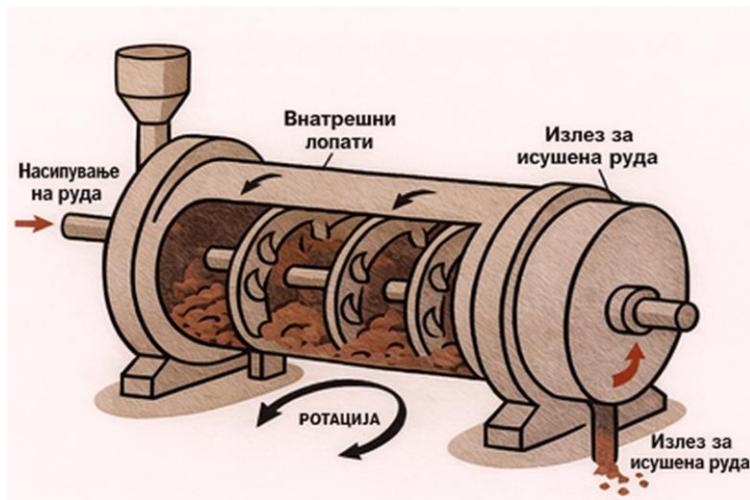
Големина 1 mm	до 5 %
Големина 0,5 – 1,0	до 25 %
Големина 0,3 – 0,5	min. 20 %
Големина 0,3	до 45 %
Фина прашина	до 15%

Извори на железо. Железната руда се користи како носител (извор) на железо и дополнителен извор на кислород неопходен за постигнување на оптималниот топлотен капацитет. Истовремено, железната руда е материјал кој ја зголемува флуидноста, бидејќи железниот оксид делумно се враќа во троската и ја прави потечна, што е, пак, неопходен предуслов за нормален тек на процесот на топење на феромолибден.

Железната руда треба да содржи: Fe минимум 65 %, P и S не повеќе од 0,05 % поединечно. Железото во рудата треба да биде во форма на Fe₂O₃. Пред да се искористи, рудата се суши во барабанеста сушара (слика 9.2). Сувата руда со зрна поголеми од 3 mm се меле во мелници со топчиња. Делумно, железото се внесува во форма на струготини (струготини од некои челици и без

легирачки елементи, освен молибденот). Струготините треба да се сомелат и од нив да се отстранат влагата и маслата.

Материјали за втечнување. За зголемување на флуидноста се користат вар и флуорит. Содржината на CaO во варот не треба да биде под 90 %, додека флуоритот не треба да содржи помалку од 90 % CaF_2 и не повеќе од 5 % SiO_2 . И варот и флуоритот треба да се здробат до големина на зрната од 3 mm и помали.



Слика 9.2. Ротациона сушара за сушење на руда

9.3. Физичко-хемиски принципи на производство на феромолибден (Fe-Mo)

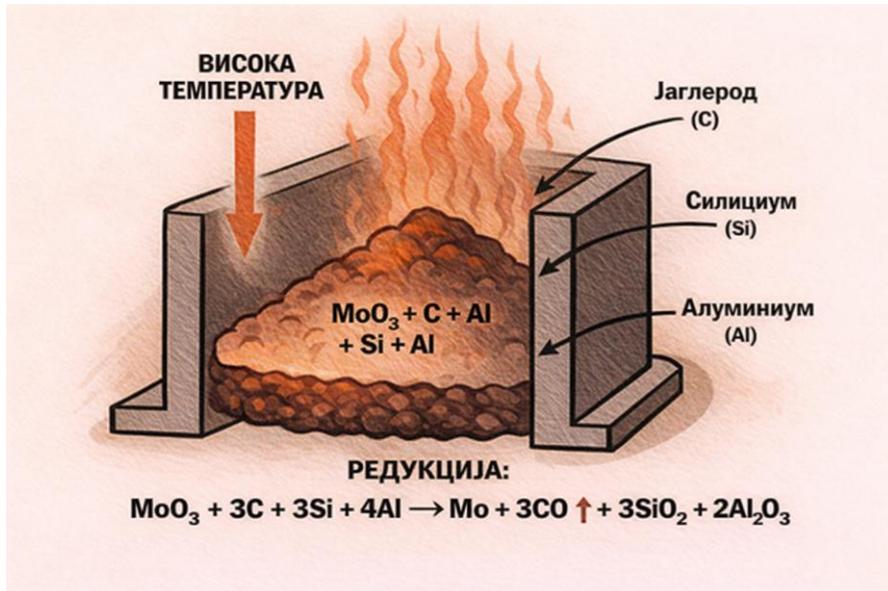
Молибденот е метал со сребреникаво бела боја и со следниве физички својства:

• Атомска маса	96
• Специфична тежина	10,2
• Точка на топење, °C	2622
• Точка на вриење, °C	4800
• Латентна топлина на фузија, cal/mol	6600
• Специфичен топлински капацитет при 25 °C, cal/g °C	0,065

Во комбинација со јаглеродот, молибденот создава два карбида Mo_2C и MoC . Со силициумот формира силициди MoSi_2 , Mo_2Si_3 и MoSi . Со кислородот формира оксиди MoO_2 , Mo_2O_5 , MoO_3 и нестабилниот оксид MoO . Молибден триоксидот MoO_3 се сретнува во процесот на топење, и тој претставува бел прашок со зеленикава нијанса, кој ја менува бојата во жолта кога се загрева. Неговата специфична маса е 4,69, а неговата точка топење е 795 °C. Над 650 °C, MoO_3 започнува да испарува. Со сулфурот, молибденот формира сулфиди Mo_2S_3 , Mo_2S_5 и MoS_2 . Со железото формира легури во кој било однос, т.е. пропорција. Молибденот може да формира тврди соединенија со железото – FeMo и Fe_7Mo_6 . Легурите со повеќе од 50 % Mo имаат високи точки на топење (на пример, легура со 60 % Mo се топи на 1800 °C), што значително го отежнува излевањето на металот. Молибденовите оксиди се хемиски нестабилни и лесно можат да се редуцираат со јаглерод, силициум и алуминиум (слика 9.3.).

Редукцијата на молибден со јаглерод: $\text{MoO}_3 + 3\text{C} = \text{Mo} + 3\text{CO}$, може лесно да се изведе во електрична печка. Но, во текот на процесот настануваат значителни загуби на молибденот, потрошувачката на струја е релативно голема и доаѓа до одредени потешкотии при рафинирањето на легурата од јаглеродот. Затоа, феромолибденот денес се произведува со силикотермиски метод. Овој метод вклучува примена на силициум (додаден во смесата во

форма на феросилициум) како редуценс, наместо да се користи јаглородот.



Слика 9.3. Редуција на молибден со јаглород, силициум и алуминиум

Процесот на редуција на молибден според овој метод се изведува во согласност со равенката:

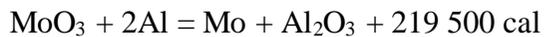


Во овој случај специфичната топлина на процесот е еднаква на 710 cal kg^{-1} (процесот евозможен и практично изводлив со развивање на 500 cal топлина по kg од смесата). Рамнотежата на оваа реакција е силно поместена надесно, а практично било докажано дека 99 % од молибден оксидите се редуцираат во текот на процесот на топење. Железото кое се внесува во смесата е делумно во форма на железни струготини и железна руда. Оксидирањето на силициумот под дејство на оксидите од железната руда е проследено со дополнително развивање топлина. 48 % од железно оксидот во рудата се редуцира во железо, а 52 % во железно моноксид, при што

железо монооксидот се враќа во троската и ја зголемува нејзината флуидност.

Силициумот од јаловината и продуктите на редуцијата на молибден триоксид и железо оксид формираат троска со висока содржина на силициум и голема вискозност. Троската која е составена речиси целосно од силициум, има голема вискозност и покрај фактот што се загрева на температури значително над нејзината точка на топење.

Металотермиските процеси резултираат во истовремено формирање (од смесата) на течен метал и троска кои се одделени едно од друго поради таложењето на капките од метал содржани во троската. Бидејќи овие процеси се одвиваат за кратко време при што температурата на легурата рапидно опаѓа, од особено голема важност е добивањето на течна троска за да се спречи заробувањето на метални вклучоци во троската. Ова се остварува со воведување железо монооксид (содржан во железната руда, како што и погоре е спомнато) и алуминиум во троската. Алуминиумот се внесува во троската по пат на делумна замена на редуценсот (силициумот) со алуминиум. Реакцијата



значително ја зголемува количината на топлина, која ја зголемува температура, што следствено ја намалува вискозноста на троската. Исто така, делумното заменување на силициумот со алуминиум во троската, ја намалува вискозноста и во наредните етапи од процесот.

9.4. Технологија на топење

Состав на смесата. Смесата се пресметува за 100 kg концентрат. Врз база на праксата, се претпоставува дека:

1. Количината на железна руда е 26 kg по 100 kg концентрат;
2. Количината на флуорит и вар, зависно од природата на концентратот, изнесува од 4 до 6 kg. При работа со концентрати со висока содржина на алкални метали, може да се дозволи употреба и на други соединенија;
3. 48 % од Fe_2O_3 во железната руда се редуцира во Fe, а 52 % во FeO. Се претпоставува дека FeO од концентратот целосно преминува во троската;
4. Односот алуминиум/силициум во смесата треба да биде меѓу вредностите 1 и 10. Количината на алуминиумов прашок по 100 kg концентрат, варира во границите 3,3 – 4,3 kg, зависно од содржината на молибден во концентратот. За максимум се смета кога концентратот содржи помалку од 54,5 % молибден, а за минимум кога содржината на молибден е над 56 %;
5. MoO_3 содржан во концентратот целосно се редуцира до Mo (100 %);
6. Вишокот на редуценс (75 % феросилициум) не смее да надмине 5 % од стехиометриската вредност.

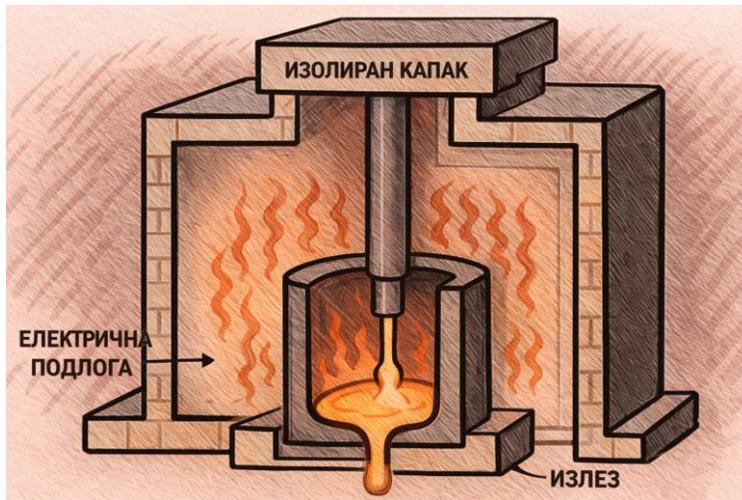
Приближниот состав на шаржата е следниот, kg

Концентрат на молибден.....	100,0
75 % феросилициум	35,1
Железна руда	26,0
Железни струготини	19,5
Флуорит	2,0
Вар	3,0
Алуминиумов прашок	3,7

Девет шаржни порции претставуваат една серија која темелно се меша во барабан за мешање. За еден процес на топење се потребни до 36 шаржи.

9.4.1. Постапка на топење

Феромолибденот се топи во осидан цилиндар – печка (слика 9.4) поставен на песочна основа со жлебови („гнездо“) за течната легура.



Слика 9.4. Печка за топење на феромолибден

Цилиндарот е осидан со огноотпорна тула од типот М-59. „Гнездото“ е направено од сув песок, а дебелината на слојот на свеж песок не смее да надмине 50 mm за секое топење. Пред инсталирањето на цилиндарот врз „гнездото“, лушпата (кората) од претходниот процес на топење мора да се отстрани од осидот, да се исчисти испустот и уништениот осид да се поправи. Испустот (одливот) е затворен со вискозен лепак направен од огноотпорна глина, песок и збиена тула. Просторот меѓу страните на испустот и клучниот (главниот) камен е заполнет со песок и така е збиен. Феромолибденот се топи со површинско палење кое ги намалува загубите на молибден. Подготвената смеса рамномерно се шаржира врз дното на печката за да се спречи нејзино кршење. Нивото на смесата е приближно околу 300 mm под горниот раб на цилиндарот.

На површината за палење на смесата се направени два или три отвора, а смесата го има составот:

Алуминиумов прашок	15
Шалитра	5
Железна руда	15
Железни струготини	0,2

Смесата за палење се иницира со усвитена железна прачка. Пред топењето, над печката се инсталира хауба (покрив) за одведување на гасовите и се вклучува вентилацијата. Вообичаено, загревањето трае 45 минути. При нормални услови на загревањето, на врвот на печката се забележува значително развивање гасови. Кога печката работи на пониски температури (се јавува слабо и неправилно развивање на гасови), треба да се додаде егзотермна смеса со вишок на редуценс по некои 15 – 20 минути од запалувањето. Смесата може да го има следниот состав:

Струготини	0,5
Алуминиумов прашок	2,3
Железна руда	2,0

Вкупната потрошувачка на егзотермна смеса не смее да надмине 15 – 20 kg. Кога температурата во печката е многу висока, во текот на загревањето може да се додаде и отпадна легура. Во нормални работни услови претопувањето на отпадна легура е дозволено само кон крајот на процесот на загревање. Вкупната количина на отпадна легура која се претопува треба да има вредност која нема да доведе до зголемување на силициумовата содржина во произведената легура (мора да е помала од 0,3 %). За време на загревањето, особено внимание треба да му се посвети на набљудувањето на осидот. Штом се појават прегорени места во долниот дел на обвивката, треба веднаш да се покријат со влажен песок. Загревањето трае 40 – 50 минути по што следува таложење на металните вклучоци, за да се спречи загубата на молибденот во вид

на метални вклучоци во троската. По ова таложење, троската се излева низ отвор каде што треба да се заработ честичките на легурата. Троската се одложува ако не содржи метални вклучоци и ако количината на молибден во неа не надминува 0,3 %. Печката потоа се спушта, а металните инготи се ладат во „гнездото“ во текот на 6 – 7 часа. Потоа следува магнетна сепарација за сортирање на различните гранулации на троската. Во табела 59 е даден составот на некои комерцијални легури феромолибден, додека во табела 60 е даден хемискиот состав на троските добиени при производството на комерцијален феромолибден.

Табела 9.2. Хемиски состав на комерцијален феромолибден, %

Mo	Si	P	S	C	Cu
61,16	0,16	0,033	0,08	0,04	0,47
64,67	0,80	0,046	0,08	0,10	0,48
59,51	0,15	0,036	0,08	0,05	0,52
60,40	0,93	0,04	0,07	0,05	0,54

Табела 9.3. Хемиски состав на троските добиени при производство на комерцијален феромолибден, %

Mo	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
0,06	69,36	6,98	12,69	7,59	1,37
0,14	66,56	10,58	10,96	6,00	3,31
0,12	68,72	9,79	12,41	7,22	1,25
0,17	69,90	10,71	10,03	5,59	0,91

За финално ладење, металниот ингот се поставува во резервоар кој потоа се полни со вода. Таму, легурата комплетно се оладува за време од 6 часа, а потоа се дроби во парчиња не потешки од 5 kg, исчистени и запакувани во челични барабани.

9.5. Методи за контрола на производството

Иако не се направени брзи анализи на произведениот феромолибден, сепак, легурата најпрво се оценува визуелно. Стандардната легура има фина кристална структура и тап прелом. Присуството на сјајни „свездички“ во преломот покажува дека примерокот има поголема содржина на сулфур. Сјаен прелом, пак, е доказ за висока содржина на силициум во легурата. Троската од нормално воден технолошки процес се карактеризира со:

1. Троската формира навои при излевањето и земањето на примерок;
2. При ладењето, троската станува стаклеста, со светло-сина до темна боја;
3. При стврднувањето во садот, троската станува благо испапчена.

Присуството на течна троска (која не формира навои) и нејзината темна боја при стврднувањето се показатели на абнормалниот технолошки процес и зголемената содржина на железо оксид. Во повеќето случаи, присуството на течна троска укажува на зголемена содржина на молибден, силициум и некои неметални вклучоци. Присуството на голем број на вклучоци во троската укажува на постоење троска со голем вискозитет, и ова ќе бара корекција на нејзиниот состав. Во сите абнормални случаи, потребно е да се изврши проверка на факторите кои ја условуваат правилната технологија и правилното мешање на материјалите, пред да се пристапи кон загревањето.

9.6. Постигнати резултати

Еден од најважните фактори кој влијае врз ефикасноста на производството на феромолибден е искритувањето на молибденот, во просек од 98,0 %. Во текот на самиот процес, исто така, е достапен и молибденов повраток од следниве извори:

1. Пржената прашина која е опоравена од електростатските преципитатори;
2. Прашина која се создава во текот на процесите на сортирање и мешање;
3. Смеса и троска исфрлени од печката за време на процесот на топење;
4. Отпад од превлекувањето на легурата;
5. Тула од осидот на печката и песокот од жлебовите кои содржат полурастопен метал, богата троска и нерастопена смеса;
6. Троска која содржи над 0,3 % Мо.

Внимателното собирање и искористување на сите овие наведени отпадни материјали е од големо значење за производството. Отпадот во вид на прашина се претопува со металотермиски процес. Остатокот од повратокот се претопува во отворена трофазна електропечка со графитни електроди при 210 V и 4100 A. Огништето на печката, изработено од 8 mm челичен лим, е составено од два дела – дно и цилиндар. Огништето е осидано со магнезитни тули. Обвивката, откако се осидана со тули, е поставена на сталак со кој се лизга и поставува под електродите.

Процесот на производство на феромолибден од повраток од електропечка е сличен на процесот на гмечење со периодично отстранување на троската.

За осум часа се топат 3 – 4 серии на смеси, при што секоја смеса содржи, kg:

- Богата троска и материјал од огништето 350 – 450
- Повраток од превлекувањето на легурата 50 – 100

- Отпад од процесот на пржење на молибденот 3 – 30
- Вар 80 – 100
- Парчиња од магнезитна тула 20 – 30.

После секое отстранување на троската, страните на огништето се кондиционираат со магнезитен прашок. Топењето на инггот од феромолибден кој тежи околу 5 тони трае 4 – 5 дена, по што огништето се извлекува од под електродите, а ингготот се превлекува. Вака добиената легура вообичаено содржи 43 – 50 % Мо со содржина на нечистотии во рамките на стандардните спецификации. Потрошувачката на суровини и електрична енергија по тон феромолибден (со пресметан претопен повраток) е соодветно:

- Концентрат на молибден (51 %) 1203
- Количина на молибден во концентратот 638,5
- Железна руда 290
- Железни струготини 205
- 75 % феросилициум 365
- Инготи на секундарен алуминиум 56,5
- Гасена вар 200
- Флуорит 25
- Графитни електроди 7,7
- Кокс гас, m³ 700
- Електрична енергија, kWh 800

9.7. Прашања и одговори

1. Што претставува феромолибденот и која е неговата основна намена?

Одговор: Феромолибденот е легирен адитив што се користи во производството на челици за подобрување на нивните механички и физички својства, особено жилавоста, калливоста, отпорноста на кртоност и стабилноста при високи температури.

2. Какво влијание има молибденот врз микроструктурата и својствата на челикот?

Одговор: Молибденот обезбедува рамномерна микроструктурна структура, ја зголемува способноста за калење и ја елиминира кртоноста по калење. Челиците со 0,15 – 0,5 % Мо имаат зголемена жилавост и подобра работна сигурност.

3. Кои се главните минерални суровини за добивање на молибден?

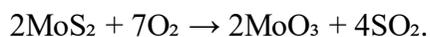
Одговор: Главни минерали се молибденитот (MoS_2) и волфенитот (PbMoO_4). Молибденитот содржи околу 59,95 % Мо, додека волфенитот содржи околу 25,15 % Мо.

4. Зошто молибденовите руди мора да се збогатуваат пред металуршко топење?

Одговор: Поради многу ниската природна концентрација на молибден во рудите. Само руди со околу 0,5 % Мо се сметаат за комерцијални, па затоа е неопходно нивно збогатување преку флотација и други постапки.

5. Која е целта на пржењето на молибденовиот концентрат?

Одговор: Целта е отстранување на сулфурот преку оксидација на молибден сулфидот во молибден триоксид (MoO_3), според реакцијата:



6. Зошто температурата при пржење не смее да надмине 650 – 700 °C?

Одговор: Бидејќи молибден триоксидот (MoO_3) е високоиспарлив и при повисоки температури започнува да се губи преку испарување, што доведува до значителни загуби на молибден.

7. Кои редуценси се користат при производството на феромолибден и зошто?

Одговор: Се користат феросилициум и алуминиум. Силициумот е главен редуценс во силикотермискиот процес, додека алуминиумот се користи за дополнително развивање топлина и намалување на вискозноста на троската.

8. Зошто силикотермискиот метод е поповолен од јаглородната редуција?

Одговор: Бидејќи овозможува речиси целосна редуција на MoO_3 (до 99 %), со помали загуби на молибден, пониска потрошувачка на електрична енергија и подобар квалитет на добиената легура.

9. Која е улогата на железната руда во смесата за топење?

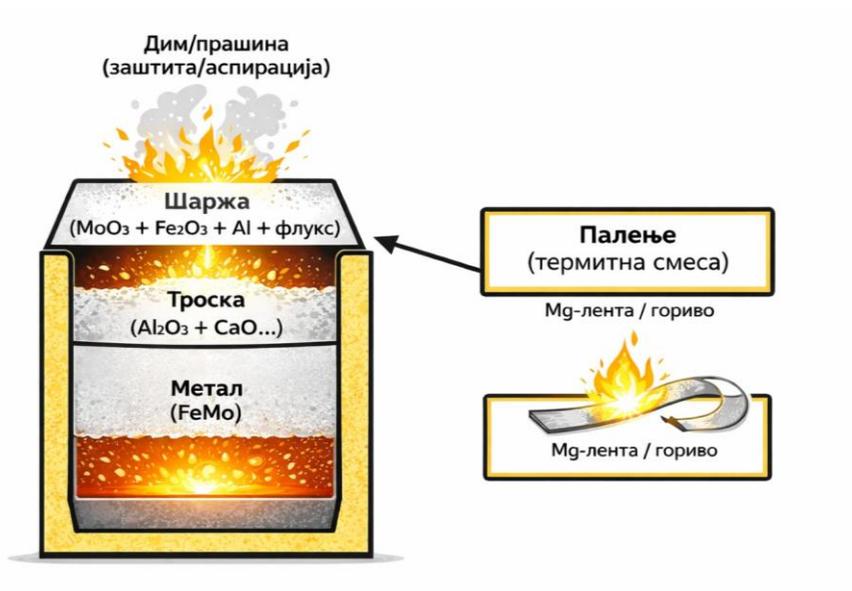
Одговор: Железната руда служи како извор на железо и кислород, го зголемува топлотниот капацитет и ја подобрува флуидноста на троската преку формирање на FeO .

10. Како визуелно се оценува квалитетот на феромолибденот?

Одговор: Квалитетниот феромолибден има фина кристална структура и тап прелом. Сјајни „свездички“ укажуваат на зголемена содржина на сулфур, а сјаен прелом – на висока содржина на силициум.

9.8. ЗАДАЧИ

Задача 1 - Материјален и енергетски биланс за алуминотермиско производство на феромолибден (FeMo 60)



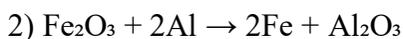
Слика 9.5. – Шематски приказ на алуминотермиски процес за FeMo

А) ЗАДАДЕНО (услови на задачата)

Параметар	Вредност
Производ	1 000 kg FeMo 60
Целен состав (мас.%)	Mo 60%; Fe 38%; (C 1%; Si 1% – во задачата како нечистотии)
Извлекување	$\eta(\text{Mo})=92\%$; $\eta(\text{Fe})=90\%$
Оксиден извор на Mo	MoO ₃ технички 98% чистота
Оксиден/Fe извор	Fe ₂ O ₃ технички 97% чистота + челичен отпад 150 kg (98% Fe)
Редукцент	Al прашок: стехиометриски + 8% вишок

Топител/адитиви	CaO 80 kg; CaF ₂ 25 kg; паливо/палење ~5 kg
Моларни маси (kg/kmol)	Mo=95.95; MoO ₃ =143.95; Fe=55.845; Fe ₂ O ₃ =159.69; Al=26.982; Al ₂ O ₃ =101.96
Приближни топлински ефекти (kJ/mol)	ΔH ₁ (MoO ₃ +2Al→Mo+Al ₂ O ₃)≈-930; ΔH ₂ (Fe ₂ O ₃ +2Al→2Fe+Al ₂ O ₃)≈-850
Едукативни термички параметри	q̄(метал)=1.2 MJ/kg; q̄(троска)=1.0 MJ/kg; загуби = 25% од корисната топлина

В) РЕАКЦИИ (равенки) – основа за пресметка



3) (Топител) CaO и CaF₂ формираат течна троска со Al₂O₃ и нечистотии.

С) СЕ БАРА

1) Да се пресмета потребната маса MoO₃ (технички) за 1 t FeMo 60 при η(Mo)=92%.

2) Да се пресмета потребната маса Fe₂O₃ (технички) и да се направи биланс на Fe (со дадениот отпад) при η(Fe)=90%.

3) Да се пресмета стехиометриската маса Al и потребната маса Al со 8% вишок.

4) Да се пресмета количината на Al₂O₃ формирана во реакцијата и вкупната маса на троската (Al₂O₃ + CaO + CaF₂ + нечистотии).

5) Да се состави резиме-табела на материјален биланс (влез/излез).

6) Да се пресмета ослободената хемиска енергија од реакциите (kJ, MJ, kWh) и да се состави енергетски биланс (корисна

топлина, загуби, вишок/дефицит).

РЕШЕНИЕ

1) Состав на производ

$$m(\text{Mo})_{\text{метал}} = 0.60 \cdot 1000 = 600 \text{ kg}$$

$$m(\text{Fe})_{\text{метал}} = 0.38 \cdot 1000 = 380 \text{ kg}$$

2) Mo биланс \rightarrow MoO₃ (формули и пресметка)

Формули:

$$m(\text{Mo})_{\text{шаржа}} = m(\text{Mo})_{\text{метал}} / \eta(\text{Mo})$$

$$w(\text{Mo}|\text{MoO}_3) = M(\text{Mo}) / M(\text{MoO}_3)$$

$$m(\text{MoO}_3)_{\text{чисто}} = m(\text{Mo})_{\text{шаржа}} / w(\text{Mo}|\text{MoO}_3)$$

$$m(\text{MoO}_3)_{\text{тех}} = m(\text{MoO}_3)_{\text{чисто}} / \text{чистота}$$

$$m(\text{Mo})_{\text{шаржа}} = 600 / 0.92 = 652.2 \text{ kg}$$

$$w(\text{Mo}|\text{MoO}_3) = 95.95 / 143.95 = 0.667$$

$$m(\text{MoO}_3)_{\text{чисто}} = 652.2 / 0.667 = 978 \text{ kg}$$

$$m(\text{MoO}_3)_{\text{тех}} = 978 / 0.98 = 998 \text{ kg}$$

3) Fe биланс \rightarrow Fe₂O₃ (формули и пресметка)

Формули:

$$m(\text{Fe})_{\text{шаржа}} = m(\text{Fe})_{\text{метал}} / \eta(\text{Fe})$$

$$m(\text{Fe})_{\text{одотпад}} = m(\text{отпад}) \cdot x(\text{Fe})$$

$$m(\text{Fe})_{\text{одоксид}} = \max[m(\text{Fe})_{\text{шаржа}} - m(\text{Fe})_{\text{одотпад}}, 0]$$

$$w(\text{Fe}|\text{Fe}_2\text{O}_3) = (2M(\text{Fe})) / M(\text{Fe}_2\text{O}_3)$$

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{чисто}} = m(\text{Fe})_{\text{одоксид}} / w(\text{Fe}|\text{Fe}_2\text{O}_3)$$

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{тех}} = m(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{чисто}} / \text{чистота}$$

$$m(\text{Fe})_{\text{шаржа}} = 380 / 0.90 = 422.2 \text{ kg}$$

$$m(\text{Fe})_{\text{одотпад}} = 150 \cdot 0.98 = 147.0 \text{ kg}$$

$$m(\text{Fe})_{\text{одоксид}} = 422.2 - 147.0 = 275.2 \text{ kg}$$

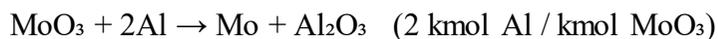
$$w(\text{Fe}|\text{Fe}_2\text{O}_3) = (2 \cdot 55.845) / 159.69 = 0.699$$

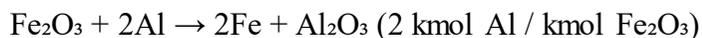
$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{чисто}} = 275.2 / 0.699 = 394 \text{ kg}$$

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{тех}} = 394 / 0.97 = 406 \text{ kg}$$

4) Алуминиум: стехиометриски + 8% вишок

Равенки:





Формули:

$$n(\text{MoO}_3) = m(\text{MoO}_3)_{\text{чисто}} / M(\text{MoO}_3)$$

$$n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = m(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{чисто}} / M(\text{Fe}_2\text{O}_3)$$

$$n(\text{Al})_{\text{ст}} = 2n(\text{MoO}_3) + 2n(\text{Fe}_2\text{O}_3)$$

$$m(\text{Al})_{\text{ст}} = n(\text{Al})_{\text{ст}} \cdot M(\text{Al})$$

$$m(\text{Al}) = 1.08 \cdot m(\text{Al})_{\text{ст}}$$

$$n(\text{MoO}_3) = 978 / 143.95 = 6.797 \text{ kmol}$$

$$n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 394 / 159.69 = 2.464 \text{ kmol}$$

$$n(\text{Al})_{\text{ст}} = 2 \cdot 6.797 + 2 \cdot 2.464 = 18.522 \text{ kmol}$$

$$m(\text{Al})_{\text{ст}} = 18.522 \cdot 26.982 = 500 \text{ kg}$$

$$m(\text{Al}) = 1.08 \cdot 500 = 540 \text{ kg}$$

5) Al₂O₃ и троска

Од двете реакции се формира 1 kmol Al₂O₃ по kmol редуциран MoO₃ и 1 kmol Al₂O₃ по kmol редуциран Fe₂O₃.

Формули:

$$n(\text{Al}_2\text{O}_3) = n(\text{MoO}_3) + n(\text{Fe}_2\text{O}_3)$$

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = n(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Al}_2\text{O}_3)$$

$$m(\text{троска}) = m(\text{Al}_2\text{O}_3) + m(\text{CaO}) + m(\text{CaF}_2) + m(\text{нечистотии})$$

$$n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 6.797 + 2.464 = 9.261 \text{ kmol}$$

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 9.261 \cdot 101.96 = 944 \text{ kg}$$

$$\text{Нечистотии од технички оксиди: } m_{\text{imp}}(\text{MoO}_3) = 20.0 \text{ kg}$$

$$m_{\text{imp}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 12.2 \text{ kg}$$

$$m(\text{троска}) = 944 + 80 + 25 + 20.0 + 12.2 = 1\,081 \text{ kg}$$

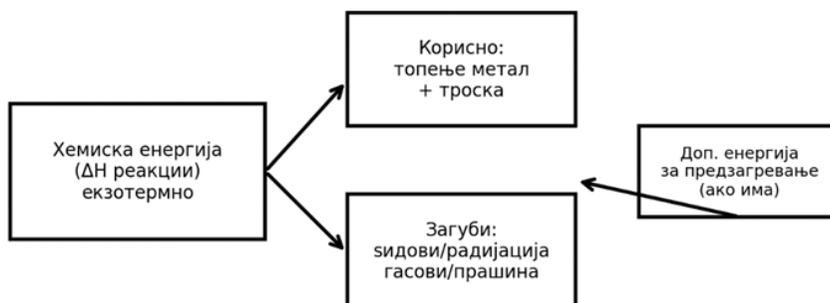
6) Материјален биланс – табела

Струја	Влез (kg)	Излез (kg)
1	MoO ₃ (технички 98%): 998	Феромолибден (FeMo 60): 1 000
2	Fe ₂ O ₃ (технички 97%): 406	Троска (главно Al ₂ O ₃ +CaO): 1 081

3	Al прашок (8% вишок): 540	Гасови/дим (мали – занем.): 0
4	Челичен отпад (98% Fe): 150	
5	Варовник/вар (CaO): 80	
6	Флуорит (CaF ₂): 25	
7	Паливо/палење (прибл.): 5	
Σ	2 204	2 081

Коментар: Во алуминотермија често има мали загуби со дим/прашина и метални прскања. Во задачата тие се занемарени за да се фокусира пресметката на главните струи.

7) Енергетски биланс (ослободена енергија и потреби)



Слика 9.6. – Енергетски тек (едукативно)

1) Ослободена хемиска енергија од реакции:

$$Q_{rxn} = -[n(\text{MoO}_3) \cdot \Delta H_1 + n(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot \Delta H_2]$$

Конверзии: 1 MJ = 0.2778 kWh; 1 kWh = 3.6 MJ

2) Корисна топлина за процесот (едукативно):

$$Q_{useful} = \bar{q}_{метал} \cdot m_{метал} + \bar{q}_{троска} \cdot m_{троска}$$

- 3) Загуби: $Q_{\text{losses}} = 0.25 \cdot Q_{\text{useful}}$
 4) Вкупна потребна топлина: $Q_{\text{needed}} = Q_{\text{useful}} + Q_{\text{losses}}$
 5) Вишок/дефицит: $Q_{\text{excess}} = Q_{\text{rxn}} - Q_{\text{needed}}$; ако $Q_{\text{excess}} < 0 \Rightarrow$ потребно е предзагревање/дополнително греење.

$$n(\text{MoO}_3) = 6.797 \text{ kmol}; \quad n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 2.464 \text{ kmol}$$

$$Q_{\text{rxn}} = -[6.797 \cdot (-930) + 2.464 \cdot (-850)] \text{ kJ} = 8 \text{ MJ}$$

$$Q_{\text{rxn}} = 2 \text{ kWh}$$

$$Q_{\text{useful}} = 1.2 \cdot 1\,000 + 1.0 \cdot 1\,081 = 2\,281 \text{ MJ}$$

$$Q_{\text{losses}} = 0.25 \cdot 2\,281 = 570 \text{ MJ}$$

$$Q_{\text{needed}} = 2\,281 + 570 = 2\,852 \text{ MJ}$$

$$Q_{\text{excess}} = 8 - 2\,852 = -2\,843 \text{ MJ}$$

Потребна надворешна енергија (ако има дефицит): $Q_{\text{ext}} = 2\,843 \text{ MJ} = 790 \text{ kWh}$

8) Табела – Енергетски биланс (MJ и kWh)

Ставка	MJ	kWh
Ослободена енергија од реакции Q_{rxn}	8	2
Корисна топлина Q_{useful}	2 281	634
Загуби	570	158
Вкупно потребно Q_{needed}	2 852	792
Вишок/дефицит Q_{excess}	-2 843	-790
Надворешно греење Q_{ext} (ако е >0)	2 843	790

9) Прашања за дополнителна дискусија (опционално)

а) Како би се променил материјалниот биланс ако $\eta(\text{Mo})$ падне на 90%?

б) Зошто се додава CaO и CaF₂ во алуминотермија? Објасни улога на топителот во разделување метал/троска.

в) Наведи безбедносни мерки кај алуминотермиски реакции (термит): подготовка, палење, заштита од прскање и прашина.

г) Дали е потребно предзагревање? Кои параметри најмногу влијаат на Q_{excess} ?

Поглавје 10 Зелена металургија

10.1. Зелена металургија и современи предизвици

Металургијата отсекогаш претставувала двигател на технолошкиот развој. Со растечките барања за одржливост, појавата на концептот на зелена металургија има клучна улога во намалување на енергетската потрошувачка и заштита на животната средина. Металургијата, како столб на индустрискиот развој, отсекогаш имала огромно влијание врз општеството. Од античките времиња до денес, производството на метали и легури ја дефинирало технолошката надмоќ на цивилизациите. Со зголемувањето на свеста за климатските промени и ограничените ресурси, зелената металургија претставува револуционерен пристап кој ја поставува животната средина и одржливоста во центарот на металуршките процеси.

10.1.1 Принципи и цели на зелената металургија

Зелената металургија се базира на неколку основни принципи:

1. Минимизирање отпад и загадување;

2. Користење обновливи извори на енергија;
3. Подобрување на енергетската ефикасност;
4. Применување циркуларна економија.

Табела 10.1. Примери за зелени практики во металургијата

Зелена практика	Опис
Рециклирање на троска	Повторна употреба на металуршкиот отпад како суровина.
Енергетска ефикасност	Користење електролачни печки со намалена потрошувачка.
CO ₂ фаќање	Интеграција на технологии за фаќање и складирање јаглероден диоксид.

10.1.2. Современи предизвици во производството на феролегури

Производството на феролегури е енергетски интензивен процес. Главните предизвици се:

- Висока потрошувачка на енергија;
- Емисии на CO₂;
- Управување со отпадни гасови и прашина;
- Глобална конкуренција и раст на цените.

Дополнителен предизвик е глобалната конкуренција. Земјите како Кина, Индија и Бразил имаат пониски трошоци за енергија и суровини, што создава притисок врз европските производители. Примената на зелени практики е не само еколошка обврска, туку и конкурентска предност.

Пример: Производство на силикоманган

При производството на силикоманган се создаваат големи количини на прашина и CO₂. Воведувањето на системи за фаќање на гасови и нивна понатамошна обработка е пример за зелена практика што ги намалува емисиите и ја подобрува ефикасноста.

10.2. Енергетска ефикасност и обновливи извори

Енергетската ефикасност се подобрува со модерни електролачни печки, автоматизација и употреба на обновливи извори. На пример, некои фабрики користат соларна енергија за предзагревање на суровини. Во пракса, фабриките за феролегури воведуваат системи за регенерација на топлина од отпадни гасови и користат нови методи за комбинирање на електрична енергија со обновливи извори. Истражувањата покажуваат дека употребата на водород како редукично средство може да ја намали емисијата на CO₂ за повеќе од 70 %.

10.3. Дигитализација и автоматизација

Современите металуршки погони применуваат дигитални технологии – машинско учење, сензори за реално време и *big data* анализа – што овозможува оптимизација на производството. Практичен пример е употребата на *digital twins* (дигитални близнаци) во металуршките процеси. Со нив се симулира производството во виртуелна средина, што овозможува предвидување дефекти и оптимизација на трошоците.

10.4. Управување со отпад и циркуларна економија

Феролегурната индустрија има голем потенцијал за примена на циркуларна економија. Металуршката троска може да се користи во градежништвото, додека отпадните гасови можат да се пренаменат за производство на енергија.

Во Македонија постојат примери каде металуршката троска се користи како адитив во цементната индустрија. Ова го намалува отпадот и создава додадена вредност.



Слика 10.1. Циклус на циркуларна економија во металургијата

10.5. Регулативи и глобални трендови

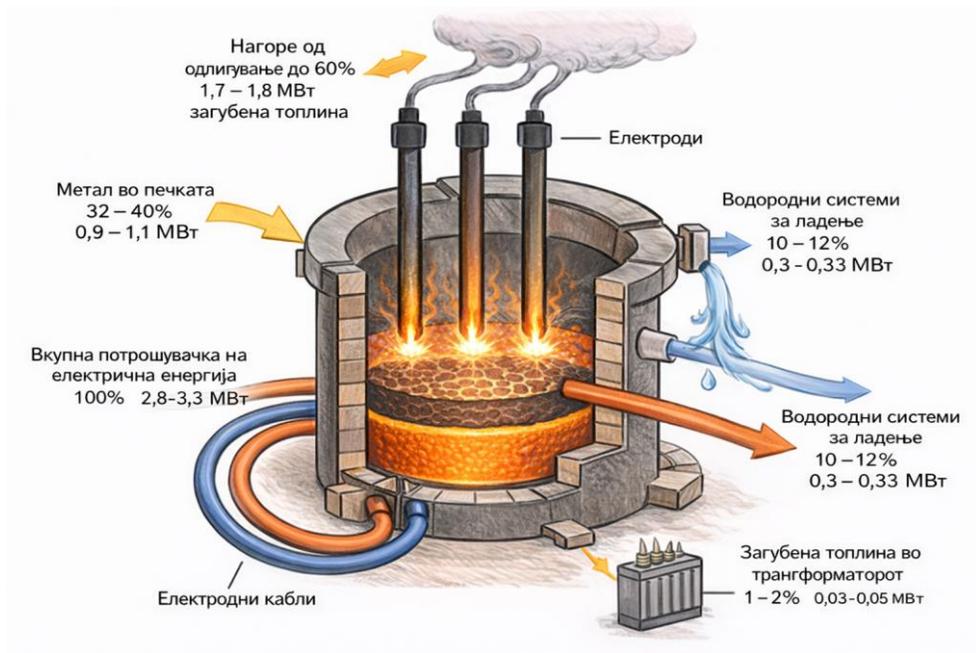
Европската Унија поставува строги регулативи за намалување на емисиите и енергетска ефикасност. Производителите на феролегури мора да се усогласат со овие барања за да останат конкурентни.

Во рамките на ЕУ, директивите за интегрирано спречување и контрола на загадувањето налагаат примена на ВАТ технологии. Фабриците кои не се усогласени ризикуваат затворање.

10.6. Перспективи за развој

Иднината на феролегурната индустрија е во воведување на водород како редукиционно средство, развој на нови печки со поголема ефикасност, и интеграција на напредни дигитални решенија. Перспективите вклучуваат создавање нови композитни феролегури со подобрени механички и корозивни својства, како и интеграција на вештачка интелигенција во производството.

Зелената металургија претставува суштински правец на развој. Со примена на иновации, модерни технологии и интеграција на циркуларни практики, производството на феролегури може значително да го намали негативното влијание врз животната средина и истовремено да ја зголеми економската ефикасност. Едукативната улога на зелената металургија е исто толку важна колку и технолошката. Студентите треба да стекнат знаења за модерните пристапи кои ја гарантираат одржливоста.



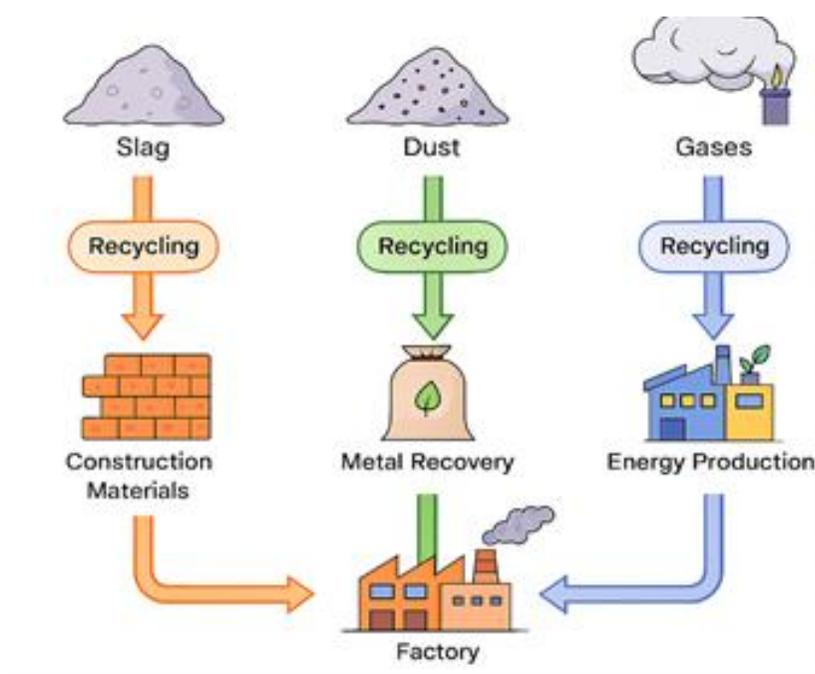
Слика 10.2. Енергетски тек во електролачна печка превод

Табела 10.2. Споредба на енергетски извори во металургијата

Енергетски извор	Предности	Недостатоци
Јаглен	Достапен, стабилно снабдување	Високи емисии на CO ₂ и прашина
Електрична енергија (хидро)	Ниска емисија на CO ₂ , обновлив извор	Зависност од хидролошки услови
Водород	Чист редуценс, минимални емисии	Висока цена и ограничена инфраструктура

1. Пример од индустрија: Производство на феросилициум

Фабриците за феросилициум во Норвешка се меѓу најодржливите во светот. Тие користат хидроенергија како главен извор на енергија, со што значително ги намалуваат емисиите на CO₂. Дополнително, отпадната топлина се користи за централно греење на локалните заедници, што претставува пример за интеграција на металуршко производство со енергетска ефикасност и општествена одговорност.



Слика 10.3. Циркуларна економија во металургијата

Табела 10.3. Споредба на емисии кај различни процеси

Процес	Просечна емисија CO ₂ (t/t легура)	Можности за намалување
Традиционално производство со јаглен	2,8	Воведување филтри и поефикасни печки
Производство со електрична енергија	1,5	Интеграција на обновливи извори

Производство со водород	0,3	Развој на инфраструктура за H ₂
-------------------------	-----	--

2. Пример од индустрија: Интегрирано користење отпад

Во Словенија, металуршките компании развија систем каде што прашина од филтрите се користи за производство на нови легури. Овој пристап ја намалува потребата од свежи суровини и истовремено го решава проблемот со отпадните материјали.

Литература

1. Subramanyam, S., Swansiger, W. A. (eds.) – *Ferrous Alloys: Production, Processing, Application*, Elsevier, 2011,
2. Gasik, M. I. – *Handbook of Ferrous Alloys: Theory and Technology*, Butterworth-Heinemann (Elsevier), 2013,
3. Gasik, M. I. – *Electrometallurgy of Ferrous Alloys*, Springer, 2014,
4. Habashi, F. – *Handbook of Extractive Metallurgy*, Vol. II–IV, Wiley-VCH, реизданија по 2003,
5. Olsen, S. E., Tangstad, M., Lindstad, T. – *Production of Manganese Ferrous Alloys*, SINTEF / NTNU, 2007,
6. Tokuda, M. – *High Temperature Metallurgical Processing*, Springer, 2018,
7. Habashi, F., 1969. *Principles of extractive metallurgy*. New York: Gordon and Breach,
8. Habashi, F., 1997. *Handbook of extractive metallurgy. Volume 1*. Weinheim: Wiley-VCH,
9. Habashi, F., 1997. *Handbook of extractive metallurgy. Volume 4*. Weinheim: Wiley-VCH,
10. Habashi, F., 2017. *Metals from ores: An introduction*. Aspects of Mining & Mineral Science. Quebec: Laval University Publications,
11. Habashi, F., 2008. Historical introduction to refractory metals. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 29(1), pp.1–20. Gasik, M., 2013. *Handbook of ferrous alloys: Theory and technology*. Oxford: Elsevier,
12. Gasik, M., Dashevskii, V. & Bizhanov, A., 2020. *Ferrous Alloys: Theory and practice*. Cham: Springer,
13. Gasik, M., Dashevskii, V. & Bizhanov, A., 2023. Physicochemical fundamentals of ferrous alloy processes. In: M. Gasik, V. Dashevskii & A. Bizhanov, eds. *Ferrous Alloys: Theory and practice*. Cham: Springer, pp.25–87. <https://doi.org/10.1007/978-3-031-15838-62>,
14. Gasik, M.M., 2013. Introduction. In: M.M. Gasik, ed. *Handbook of ferrous alloys: Theory and technology*. Oxford: Elsevier, pp.1–8,
15. Li, G., Luo, J., Rao, M., Peng, Z. & Jiang, T., 2021. *Advances and innovations in ferrous nickel-making*. Singapore: Springer,

16. Gasik, M., Dashevskii, V. & Bizhanov, A., 2023. *Ferrous alloys: Theory and practice*. Cham: Springer,
17. Dufresne, P., 2015. Ferrosilicon production and environmental impact. *Journal of Cleaner Production*, 101, pp.124–132,
18. Euroalliances, 2013. *Ferrous alloy production processes*. The European Association of Ferrous Alloy and Silicon Producers. Available at: <https://www.euroalliances.com/ferrous-alloy-production-processes>,
19. Ramm, V.V., 1980. *Ferrous alloys: Production and Application*. Springer, Berlin,
20. Eremenko, V.A., 1987. *Production of Ferrous Alloys*. Mir Publishers, Moscow,
21. Losev, V.V. and Sviridov, I.V., 1973. *Technology of Ferrous Alloys*. Metallurgizdat, Moscow,
22. Seetharaman, S. (ed.), 2005. *Fundamentals of Metallurgy*. Woodhead Publishing, Cambridge,
23. Fischmeister, H.F. and Ekström, M., 1998. *Powder Metallurgy of Refractory Metals*. Elsevier, Amsterdam,
24. Totten, G.E., Funatani, K. and Xie, L. (eds.), 2004. *Handbook of Metallurgical Process Design*. CRC Press, Boca Raton,
25. Thorne, K., 2019. *Extractive Metallurgy of Molybdenum*. Elsevier, Amsterdam,
26. Кузнецов, И.А., 1981. *Электротермическое производство ферросплавов*. Металлургия, Москва,
27. Gupta, S.K., 2010. *Ferrous alloys: Fundamentals and Technology*. University text, India.

Ниту еден дел од оваа публикација не смее да биде репродуциран на било кој начин
без
претходна писмена согласност на авторот

Е-издание: <https://ukim.edu.mk/e-book/00164>