

METALOTERMIJSKI POSTUPCI DOBIJANJA FEROLEGURA TEŠKOTOPIVIH METALA

Milorad Gavrilovski, Pero Kukoleća, Institut za metalurgiju "Sartid 1913" u Smederevu
 Zoran Slović, Konvertorska Čeličana "Sartid 1913" u Smederevu
 Petar Zarić, Rudarsko-geološki fakultet u Beogradu

Sadržaj - Oslanjajući se isključivo na domaće sirovine i sopstvenu tehnologiju, dobijene su u poluindustrijskim uslovima, metalotermijskim postupcima (aluminotermijski i silikotermijski) ferolegure: ferovollfram, ferobor, ferolitani i ferolegure složenog sastava. Optimizirani su kvalitativno-kvantitativni sastavi metalotermijskih mešavina i termodinamički uslovi procesa za svaku feroleguru. Dobijeni kvalitet ferolegura, opravdava masovnu proizvodnju, praktično bez ikakvih investicionih ulaganja.

UVOD

Metalotermijski postupci proizvodnje ferolegura teško topivih metala naročito su dobili na značaju krajem drugog svetskog rata. Najčešće je korišćen postupak "na blok" bez izlivanja produkata reakcije. Ovaj postupak koristi se i danas. Niski tehnno-ekonomski pokazatelji topljenja postupkom "na blok" uslovlili su obimna istraživanja u oblasti iznalaženja progresivnijih metalotermijskih postupaka [1,2].

Cilj rada je prikazivanje rezultata istraživanja metalotermijskih postupaka dobijanja ferolegura "izlivanjem metala i troske". Ove legure su vrlo značajne za crnu metalurgiju naše zemlje i danas se isključivo uvoze. Rezultati ovih istraživanja predstavljaju osnovu za organizovanje industrijske proizvodnje.

1. SIROVINE I NJIHOV KVALITET

Rudni koncentri sa visokim sadržajem metala i niskim sadržajem primesa predstavljali su osnovne sirovine za proizvodnju ferolegura teškotopivih metala.

Za dobijanje ferolitana korišćen je ilmenitski koncentrat, dobijen iz nanosnog ležišta "Žukovička reka" kod Knjaževca.

Osnovna sirovina za dobijanje ferobora je kolemanitska borna ruda iz detaljno istraženog ležišta "Baljevac na Ibru".

Feromolibden je proizveden na bazi pirolitički dobijenog MoO₃, u fabrici "Tesla" Pančevo, kao sporedni proizvod iz primarne proizvodnje.

Za dobijanje ferovollframa upotrebljen je zaostali industrijski uzorak šelitnog koncentrata iz ranije eksploatisanog ležišta "Blagojev Kamen".

Ferolegure složenog sastava dobijene su na bazi navedenih koncentrata. Hemijski sastav korišćenih koncentrata prikazan je u tabeli 1.

Tabela 1. Hemijski satav (%) osnovnih sirovina za dobijanje ferolegura)

Komponenta	NAZIV SIROVINE			
	Ilmenit	Šelit	Mo-konc.	B. ruda
FeO	40,23	8,76	-	-
TiO ₂	42,55	-	-	-
WO ₃	-	61,55	1,26	-
MoO ₃	-	-	95,70	-
B ₂ O ₃	-	-	-	38,5
SiO ₂	2,25	3,34	-	11,37
CaO	1,68	16,28	-	19,6

Kao reducent upotrebljen je Al-prah, sa minimalnim sadržajem Al od 99%. Jedinii proizvođač Al-praha je "Sinter" Užice, te su industrijske probe rađene sa njihovim proizvodom. Pored Al praha, redukcioni procesi odvijali su se primenom ferossilicijuma sa 75% Si.

Kao topitelji korišćeni su kreč sa sadržajem CaO od 90%, i fluorit iz Krupnja, flotacijski obogaćen, sa 89,4% CaF₂.

Železonosna komponenta bila je specijalno pripremljena kovarina iz Tople valjaonice "Sartid 1913", sa 70% Fe. Za povećanje egzotermnog efekta reakcije, korišćen je natrijum nitrat sa 95% NaNO₃.

2. POSTUPAK DOBIJANJA FEROLEGURA I NJIHOV KVALITET

Za dobijanje ferolegura primenjeni su aluminotermijski i silikotermijski postupci.

Uslov za intenzivno odvijanje redukcionih reakcija u celokupnoj metalotermijskoj mešavini, koji treba ostvariti u cilju potpunog razdvajanja metala i troske je: $Q_{egz} > Q_{pr} + Q_g$, odnosno toplotni efekat egzotermne reakcije redukcije (Q_{egz}) treba da bude najmanje jednak ili veći od količine toplote koja je neophodna za rastapanje produkata reakcije (Q_{pr}), i toplotnih gubitaka (Q_g).

Za ispunjenje navedenog uslova i određivanje međusobnih odnosa polaznih komponenti metalotermijskih mešavina, za svaki zadati kvalitet gotovog proizvoda, odnosno ferolegure, korišćeni su, za ovu svrhu urađeni programi za PC računar [3]. Ovi programi baziraju se na osnovama materijalnog i toplotnog bilansa metalotermijskih procesa. Ulazni podaci predstavljaju karakteristike polaznih komponenti mešavine i zadati kvalitet ferolegure. Program omogućava dobijanje velikog broja rezultata i međurezultata, od kojih treba izdvojiti međusobni odnos (receptura) polaznih komponenti, koji je neophodan za ostvarivanje zadatog kvaliteta ferolegure; količinu metala i troske; hemijski sastav metala; hemijski i fazni sastav troske, specifičnu toplotu procesa, temperaturu produkata (metala i troske) i dr.

Na osnovu dobijene recepture izrađivane su aluminotermijske i silikotermijske mešavine. Osnovne komponente su prethodno pripremljene u pogledu granulometrijskog sastava i sadržaja molekulske vode ili fizičke vlage. Proces se odvijao u reaktoru (specijalni livni lonac), zapremine 30l, od vatrootpornog čelika, debljine 10 mm. Sa unutrašnje strane obložen je magnezitnim oksidom, a dno je nabijeno magnezitnim granulatom. Izrađene mešavine su šaržirane u reaktor, a reakcija je aktivirana smešom NaNO_3 i Mg-praha. Na kraju reakcije, metal i troska su izliveni u kalupe od magnezitnog peska, slikal.



Slikal. Izlivanje ferotitana u kalupe

Ferotitan - Titan sa železom obrazuje dva intermedijarna jedinjenja: TiFe_2 (30% Ti) i TiFe (46,2% Ti). Za dobijanje ferotitana korišćena je mešavina, koja se sastojala iz tri dela: inicijalne mešavine, osnovne mešavine i mešavine za umirivanje šarže.

Osnovne komponente mešavine bile su: ilmenitni koncentrat, Al-prah, kovarina, ferossilicijum, kreč, fluorit i natrijum nitrat.

Za odvijanje aluminotermijske reakcije, specifična toplota procesa treba da je 2300 KJ/kg mešavine. Pri redukciji čistog TiO_2 specifična toplota reakcije iznosi 1350 KJ/kg, što je nedovoljno za odvijanje procesa topljenja i razdvajanja metala i troske. Zbog toga je mešavini dodavana lakoreduktivna kovarina, u količini koja je proistekla iz programa za projektovanje sastava mešavine i termodinamičkih uslova procesa. Ova količina obezbeđuje povećanje specifične toplote procesa na 2762 KJ/kg. Proces se odvija na temperaturi od 1980°C, i dovoljan je da obezbedi adekvatno razdvajanje troske i metala.

Poznato je da Si obrazuje sa Ti stabilnija jedinjenja u odnosu na Al. Zato je mešavini dodavan ferossilicijum i na taj način je sadržaj Al u leguri sveden na minimum. Istovremeno, iskorišćenje Ti je veće, jer Si pomera reakciju u pravcu prelaska Ti u metal.

Inicijalna mešavina koja je šaržirana u reaktor, aktivirana je smešom Mg-praha i NaNO_3 . Po otpočetoj reakciji, dodavana je osnovna mešavina i to ravnomerno po celoj površini, da bi metalno ogledalo obrazovane troske bilo pokriveno tankim slojem mešavine. Nakon okončanja topljenja dodavana je mešavina za umirivanje šarže. Na slici prikazan je makroskopski snimak dobijenog ferotitana.



Slika 2.- Makrosniomak ferotitana

Hemijski sastav izlivenog ferotitana kreće se u sledećim granicama: Ti 25 - 30 %; Si 3-5%; Al 3 - 7 %; C max. 0,2 %; S max. 0,03 % i P max. 0,07 %.

Hemijska analiza troske dala je sledeće rezultate: Al_2O_3 69,5%; TiO_2 13,56%; SiO_2 1,6%; CaO 0,3%. Petrografskom analizom troske konstatovano je da glavnu mineralnu fazu čine prizmatični i tabličasti kristali korunda, kao i sitnozrni perovskit. Cementnu fazu čini staklo. Bez obzira što se troska može ponovo redukovati u cilju iskorišćenja Ti, mineralni sastav troske omogućava njenu primenu, kako u industriji abrazivnih materijala, tako i u cementnoj industriji za dobijanje deficitarnog visokovatrostalnog cementa. Iskorišćenje titana iznosilo je 60 - 75%

Ferobor - Na osnovu dijagrama stanja "železo-bor", železo obrazuje boride: Fe_2B (8,94% B) i FeB (16,42% B). Za metalotermijsko dobijanje ferobora potrebna je značajna količina termičkih dodataka, jer se redukcijom anhidrovanog B_2O_3 izdvaja svega 3268 KJ/kg oksida. Za optimalno odvijanje reakcije, specifična toplota procesa, pri optimalnom odnosu borne rude, kovarine i aluminijuma 1,7 : 1 : 1, iznosi 5363KJ/kg mešavine. S obzirom da borna ruda sadrži molekulsku vodu, neophodno je podvrgnuti procesu žarenja. Ovaj postupak treba pažljivo sprovesti, jer u protivnom, tokom žarenja, može doći do značajnih gubitaka bora i do 20%. Isto tako, od kvaliteta sprovedenog žarenja zavisi stepen iskorišćenja metala u toku aluminotermijskog procesa. U cilju kompenzacije toplote, dodata je tačno proračunata količina termičkih dodataka (NaNO_3 i Al - praha). Postupak topljenja, koji je sličan postupku kojim se dobija ferotitan, obuhvatao je obrazovanje rastopa, redukciju oksida i obradu šljake. Nakon završetka procesa, metal i troska su izliveni u kalupe. S obzirom na veliki afinitet bora prema kiseoniku i azotu, izlivena legura držana je duže u kalupu, u cilju obezbeđivanja minimalnog sadržaja ovih gasova u leguri.

Na slici 3. prikazan je makrosnimak dobijenog ferobora, sa uočljivom gasnom poroznošću, koja je posledica neadekvatnog žarenja borne rude.



Slika3. Mikrosnimak ferobora

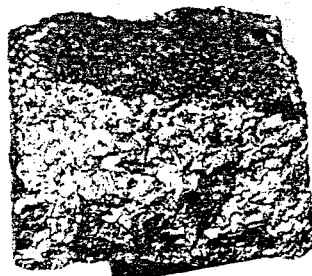
Dodavanjem kreča i fluorita mešavini regulisana je viskoznost troske. Iskorišćenje bora iznosilo je 45-60 %, a najviši stepen iskorišćenja ostvaren je pri odnosu CaO i Al_2O_3 u troski od 0,20-0,25 [4].

Dobijena legura sadržavala je 10-13%B; 4-7%Si i do 10 % Al. Hemijski satav troske bio je: Al_2O_3 68,6%; CaO 19,13%; MgO 2,1%; B_2O_3 7,4%. Od mineralnih faza, pored korunda, kao osnovne faze, značajno je zastupljen magnezijски spinel. Prisutni su hercinit i oldamit.

Ferovolfram - Volfram i železo obrazuju sledeća stabilna jedinjenja: WFe_2 (62,2% W) i W_3Fe_5 (68,7%).

Izdvojena toplota aluminotermijske reakcije je sasvim dovoljna za prevođenje komponenti mešavine u rastop i za dobro odvajanje metala od troske. Upravo zbog toga je deo Al-praha, kao reducenta, zamenjen jeftinijim ferossilicijumom.

S obzirom da je šelitni koncentrat bio vrlo sitnozrn (veličina zrna manja od 0,075 mikrometra) isti je briketiran sa 20 % aluminijumskog praha. Topljenje je izvedeno sa donjim aktiviranjem reakcije. Karakteristična je likvacija elemenata po dubini izlivenne legure, naročito W. Razlika ponekad prelazi 10%. Hemijski sastav dobijenog ferovolframa, čiji je makrosnimak prikazan na slici 4, bio je: W 73,34%; Si 0,45 ; Al 0,93%; S 0,07%;P 0,03%. Iskorišćenje volframa iznosilo je 95-97%.



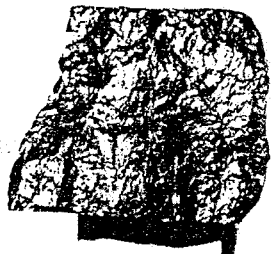
Slika4. Makrofotografija ferovolframa

Feromolibden - Sa železom molibden obrazuje jedinjenja, praktično u svim odnosima. Kada je sadržaj Mo 36% obrazuje eutektikum, čija je tačka topljenja 1440 °C. Pri sastavu 60% Mo i 40%Fe, tačka topljenja iznosi 1800°C. Za optimalno odvijanje postupka dobijanja feromolibdena specifična toplota procesa treba da iznosi 2300KJ/kg oksida, što se lako postiže korišćenjem ferossilicijuma kao reducenta (specifična toplota redukcije MoO_3 sa Si iznosi 2930 KJ/kg MoO_3).

Vlažnost korišćenog molibdenovog koncentrata bila je i do 15%, zbog čega je on najpre osušen pa žaren. Kao topitelj korišćeni su kreč i fluorit.

Međusobni odnos komponenti mešavine i termodinamički uslovi procesa definisani su tako da sadržaj Si u feromolibdenu bude ispod 0,5%. Normalan tok procesa topljenja feromolibdena praćen je izdvajanjem gasova i prašine u obliku obilnog gustog dima, zbog čega je neophodno raditi sa sistemima za otprašivanje. Nakon završetka procesa izlivan je feromolibden u peščane kalupe, hladen vodom i usitnjavan na potrebnu granulaciju (+5 - 50 mm).

Hemijski sastav feromolibdena bio je: Mo 64,67%; Si 0,21%; Al 0,1%; S 0,06%; P 0,03%. Troška se karakterisala sledećim hemijskim sastavom: SiO₂ 66,5%; Al₂O₃ 12,56%; MoO₃ 0,64%, CaO 6,45%, CaF₂ 2,35%. Na slici 5. prikazan je makrosnimak feromolibdena.



Slika 5. Mikrosnimak feromolibdena

Ferolegure složenog sastava - Poslednjih godina koriste se legure složenog sastava, čime se umanjuje cena, a povećava efekat legiranja.

Kao osnovne komponente korišćeni su koncentri Mo i Ti, kao i hromitni koncentrat sa 52% Cr₂O₃, koji se koristi u livnicama.

Izrađene su legure Mo - Cr, zatim Cr - Ti, kao i Al - Mo - Ti. Dobijeni hemijski sastav navedenih legura prikazan je u tabeli 2.

Tabela II. Hemijske osobine legura složenog sastava

	Mo	Cr	Ti	Si	Fe	Al
MoCr	55,87	46,43	-	0,33	0,85	0,39
CrTi	-	56,34	22,4	9,12	2,19	1,3
AlMoTi	48,4	-	8,67	0,4	0,9	0,9

3. ZAKLJUČAK

Prikazani rezultati poluindustrijskih ispitivanja mogućnosti dobijanja ferolegura teškotopivih metala, ukazuju da potpuno odvijanje redukcionih procesa oksida metala i reducenata, pored termodinamičkih karakteristika procesa, u značajnoj meri zavisi i od kinetičkih uslova odvijanja reakcija. Iskorišćenje metala, takođe zavisi od navedenih parametara, ali pre svega od uslova raspodele produkata reakcije, odnosno metala i troske. Domaće sirovine, minimalna ulaganja, kao i kvalitet dobijenih ferolegura opravdavaju dalja istraživanja, koja treba nastaviti u pravcu ostvarivanja što ekonomičnije proizvodnje. S tim u vezi, istraživanja su usmerena u pravcu ispitivanja primene elektroenergije za kompenzaciju skupih termičnih dodatka, koji su neophodni za povećanje specifične topline procesa nekih reakcija.

Treba istaći da metalotermijski postupci pružaju mogućnost sinteze materijala koja se drugim postupcima ne može ostvariti. S obzirom na dokazivanje adekvatnosti izrađenih programa (matematičkih modela) kroz prognozu osobina ferolegura, kao i kroz mogućnost upravljanja njihovim osobinama, sasvim su opravdana, već otpočeta istraživanja i u ovoj oblasti.

LITERATURA

- [1] T. Čubinidze, M. Žuruli, *Stalji*, s. 42-45, oktobar 1990.
- [2] I. Selivanov, N. Tolsguzov, *Č. Metallurgija*, s. 13-14, februar 1991.
- [3] M. Gavrilovski, P. Kukoleča. Studija "Modeliranje metalotermijskih postupaka dobijanja ferolegura", *Str. fond biblioteke "Sartid 1913"*, 1994.
- [4] J. Pearson, *Steel Technology International*, pp 141-148, 1989.

Abstract - Relying exclusively on domestic raw materials and own technology, and by applying metallothermic processes (aluminothermic and silicothermic), the following ferroalloys have been obtained under semi-industrial conditions: ferrowolfram, ferroboron, ferrotitanium and ferroalloys of complex composition. The quantitative and qualitative composition of the metallothermic mixes and thermodynamic conditions of the process have been optimized for each ferroalloy. The obtained quality of ferroalloys justifies their industrial production, which can be accomplished practically without any investment.

METALLOTHERMIC PROCEDURE FOR OBTAINING FERROALLOYS OF HARD SMELTING METALS

Milorad Gavrilovski, Pero Kukoleča,
Zoran Slović, Petar Zarić