

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

izv. prof. dr. sc. Zoran Glavaš
doc. dr. sc. Natalija Dolić

METALURGIJA ŽELJEZA

Sisak, 2014.

SADRŽAJ

1.	UVOD	1
2.	VRSTE I KEMIJSKI SASTAV SIROVOG ŽELJEZA	2
3.	OSNOVNE SIROVINE I MATERIJALI ZA PROIZVODNJU SIROVOG ŽELJEZA	4
3.1	Rude željeza	4
3.1.1	Oksidne rude željeza	4
3.1.2	Karbonatne rude željeza	5
3.1.3	Silikatne rude željeza	5
3.1.4	Sulfidne rude željeza	5
3.1.5	Kvaliteta ruda željeza	5
3.2	Goriva	7
3.2.1	Koks	7
3.2.2	Ostala goriva	12
3.3	Talitelji	12
4.	PRIPREMA (OPLEMENJIVANJE) RUDA ŽELJEZA	13
4.1	Drobljenje i mljevenje rude	13
4.2	Klasiranje rude	14
4.3	Oplemenjivanje rude	14
4.4	Prženje rude	15
4.4.1	Oksidacijsko prženje	17
4.4.2	Magnetizirajuće prženje	18
4.5	Okрупnjavanje ruda i koncentrata	18
4.5.1	Sinteriranje	19

4.5.1.1	Sinteriranje na Dwight-Lloyd traci	19
4.5.2	Peletiranje	23
4.5.2.1	Proizvodnja sirovih peleta	23
4.5.2.2	Očvršćivanje peleta	25
4.5.2.3	Svojstva peleta	25
5.	PROIZVODNJA SIROVOG ŽELJEZA U VISOKOJ PEĆI	26
5.1	Profil i volumen visoke peći	27
5.2	Tijek procesa proizvodnje sirovog željeza u visokoj peći	28
5.3	Isparavanje vlage, razlaganje hidrata i karbonata	32
5.3.1	Isparavanje vlage i razlaganje hidrata	32
5.3.2	Razlaganje karbonata	34
5.4	Redukcija oksida	36
5.4.1	Sustav Fe-O	37
5.4.2	Indirektna redukcija oksida željeza sa plinom CO	38
5.4.3	Indirektna redukcija oksida željeza sa plinom H ₂	40
5.4.4	Direktna redukcija oksida željeza sa krutim ugljikom	42
5.4.5	Redukcija mangana	43
5.4.6	Redukcija silicija	44
5.4.7	Redukcija fosfora	45
5.4.8	Redukcija kroma, nikla, titana i vanadija	45
5.4.9	Redukcija bakra, arsena, antimona i kositra	46
5.4.10	Redukcija cinka i olova	46
5.4.11	Faktori koji utječu na brzinu procesa redukcije	47
5.5	Uloga i formiranje troske u procesu proizvodnje sirovog željeza	47

5.6	Sumpor u procesu proizvodnje sirovog željeza i procesi odsumporavanja	50
5.7	Izgaranje koksa i ostalih goriva u gnijezdu visoke peći	54
5.8	Oksidacija željeza i ostalih elemenata u zoni oksidacije	57
5.9	Kohezijska zona	58
5.10	Predgrijavanje zraka potrebnog za izgaranje koksa	60
5.11	Zasipni uređaji	62
5.12	Čišćenje visokopećnog plina	64
5.13	Intenzifikacija procesa proizvodnje sirovog željeza u visokoj peći	66
5.13.1	Intenzifikacija procesa putem povećanja udjela željeza u rudi i zasipu	66
5.13.2	Intenzifikacija procesa putem metalurške pripreme (oplemenjivanja) zasipa	67
5.13.3	Intenzifikacija procesa poboljšanjem plinsko-dinamičkih svojstava zasipa i drugih plinsko-dinamičkih uvjeta	68
5.13.4	Intenzifikacija procesa poboljšanjem uvjeta i parametara upuhivanja zraka	69
5.13.5	Intenzifikacija procesa injektiranjem ugljikovodika i vodene pare	71
6.	PROIZVODNJA SIROVOG ŽELJEZA ELEKTROREDUKCIJSKIM POSTUPKOM	73
6.1	Karakteristike postupka	73
6.2	Karakteristike komponenti zasipa	74
6.3	Razvoj elektroredukcijskih peći	74
6.4	Metalurgija elektroredukcijskog postupka	75
6.5	Mogućnosti poboljšanja elektroredukcijskog postupka	77
6.6	Lubatti postupak proizvodnje sirovog željeza	80

7.	PROIZVODNJA DIREKTNO REDUCIRANOG ŽELJEZA	81
7.1	Osnovne karakteristike postupka	81
7.2	Dobivanje redukcijskog plina	82
7.3	Teorijske osnove redukcije oksida željeza sa CO i H ₂	84
7.4	Postupci proizvodnje direktno reduciranog željeza u šahtnoj peći	84
7.4.1	MIDREX [®] postupak	85
7.4.2	HyL III postupak	88
7.4.3	HyL IV postupak	88
7.5	Postupci proizvodnje direktno reduciranog željeza u fluidiziranim reaktorima	89
7.5.1	Fior postupak	90
7.5.2	Finmet postupak	91
7.5.3	Circored postupak	92
7.6	Postupci proizvodnje direktno reduciranog željeza u rotacijskim pećima	93
7.6.1	SL/RN postupak	95
7.6.2	Codir postupak	96
7.6.3	Accar postupak	97
7.6.4	DRC postupak	98
7.6.5	TDR postupak	99
7.6.6	SIIL postupak	100
7.6.7	Jindal postupak	100
8.	PROIZVODNJA SIROVOG ŽELJEZA REDUKCIJSKIM TALJENJEM	101
8.1	Osnovne karakteristike postupka	101
8.2	Corex postupak	102
8.3	Hismelt postupak	103

8.4	Finex postupak	104
8.5	Fastmelt postupak	105
8.6	ITmk3 postupak	105
8.7	Tecnored postupak	106
8.8	Plasmasmelt postupak	107
9.	LITERATURA	109

1. UVOD

Željezo je metalni element i nalazi se u VIII grupi u periodnom sustavu elemenata pod rednim brojem 26. Kemijski simbol za željezo je Fe, a dolazi od latinske riječi *ferrum*, što znači željezo. Atomska masa željeza iznosi 55,847, a gustoća 7,87 g/cm³. Točka taljenja čistog željeza iznosi 1536 °C, a snižava se u prisutnosti ostalih elemenata. Legiranjem odnosno dodavanjem elemenata željezu njegova svojstva mogu se poboljšati, ali i pogoršati.

Željezo čini 5 % Zemljine kore [1]. Po zastupljenosti u Zemljinoj kori nalazi se na četvrtom mjestu odmah iza kisika (46,66 %), silicija (27,72 %) i aluminijske (8,13 %) [1]. Uvijek se javlja kao ruda željeza, što zahtijeva obradu, odnosno ekstrakciju željeza iz rude.

Čisto željezo vrlo rijetko se upotrebljava, jer se superiornija svojstva mogu postići legiranjem, tj. dodatkom drugih elemenata. Najznačajnija legura željeza je svakako čelik. Pored toga, široku primjenu imaju i željezni ljevovi. Legure željeza koje sadrže do 2,014 mas. % ugljika nazivaju se čelici, a legure koje sadrže iznad 2,014 mas. % ugljika nazivaju se željezni ljevovi. Obzirom da se mogu lijevati i plastično prerađivati, čelici imaju širu primjenu od željeznih ljevova. Željezni ljevovi upotrebljavaju se u ljevaonicama za proizvodnju metalnih odljevaka.

Čelik je najčešće upotrebljavani metalni materijal. Većina svjetske proizvodnje čelika danas se odvija u kisikovim konvertorima. U kisikovim konvertorima čelik se proizvodi iz tekućeg sirovog željeza koje potječe iz visoke peći ili elektroredukcijskih peći. Pored kisikovih konvertora, čelik se danas proizvodi i u elektrolučnim pećima, koje kao uložni materijal upotrebljavaju čelični otpad (tj. staro željezo), direktno reducirano željezo i kruto sirovo željezo.

Sirovo željezo, kao međuproizvod, je glavna sirovina za proizvodnju čelika, a proizvodi se iz ruda željeza. Sve rude željeza u osnovi su oksidi zbog visokog afiniteta željeza prema kisiku. To znači da je željezo kemijski vezano s kisikom. Te rude sadrže male količine ostalih elemenata, kao što su mangan, fosfor, sumpor itd., i fizički su pomiješane s zemljanim materijalima, kao što su pijesak, stijene i glina. Stoga se proizvodnja sirovog željeza svodi na uklanjanje nepoželjnih elemenata i tvari iz rude, te kontrole udjela elemenata koji su poželjni.

Visoka peć je već nekoliko stotina godina najčešće upotrebljavani agregat za proizvodnju sirovog željeza [1 - 3]. Osim u visokim pećima, sirovo željezo proizvodi se i u elektroredukcijskim pećima. Pri tome se više od 90 % svjetske proizvodnje sirovog željeza odnosi na visoku peć. Obzirom da u oba slučaja dolazi do taljenja rude, tijekom odvijanja procesa dolazi do izdvajanja nepoželjnih elemenata i komponenti iz rude.

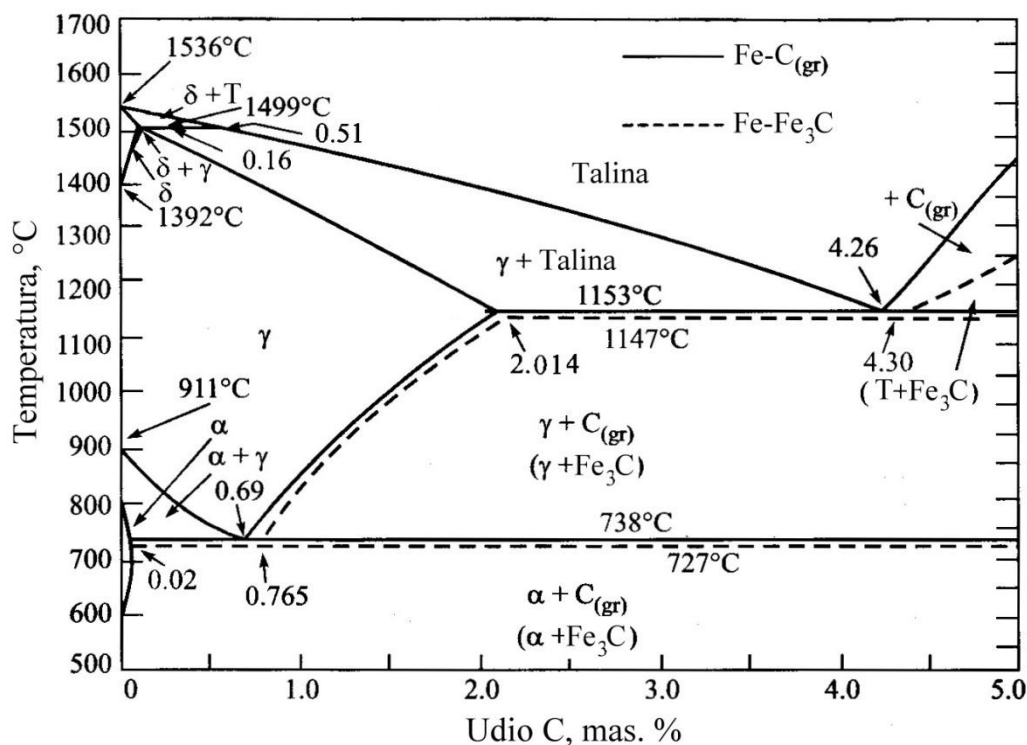
Za odvijanje visokopećnog procesa potreban je skupi koks. S druge strane, za proizvodnju sirovog željeza u elektroredukcijskim pećima potrebna je velika količina električne energije, ali i manja količina koksa. Obzirom da su rezerve ugljena pogodnih za koksiranje ograničene i da je cijena električne energije u stalnom porastu, razvijeni su alternativni postupci koji omogućuju ekstrakciju željeza iz ruda bez upotrebe koksa. To su postupci proizvodnje direktno reduciranog željeza i postupci proizvodnje sirovog željeza redukcijskim taljenjem [4, 5].

Postupci proizvodnje direktno reduciranog željeza (tzv. spužvastog željeza) odvijaju se na temperaturama ispod temperature taljenja rude. U tim procesima ne upotrebljava se koks, već zemni plin i ugljeni koji nisu namijenjeni za koksiranje. Dobiveni proizvod je u krutom stanju i sadrži više od 90 % željeza, te se može odmah ulagati u elektrolučnu peć, ali i u kisikov konvertor.

Drugi alternativni način je proizvodnja sirovog željeza redukcijskim taljenjem. Kod tih postupaka primjenjuju se jeftina kruta goriva, odnosno ugljeni koji nisu namijenjeni za koksiranje. Obzirom da je proizvod tekuće sirovo željezo, tijekom tih procesa moguće je odvajanje nepoželjnih elemenata i komponenti iz rude.

2. VRSTE I KEMIJSKI SASTAV SIROVOG ŽELJEZA

Sirovo željezo (engl. *pig iron*) je legura željeza sa više od 2,014 % ugljika (slika 2.1). Pored željeza i ugljika, sirovo željezo sadrži određeni udio drugih poželjnih (npr. silicij, mangan) ili nepoželjnih elemenata (npr. sumpor, fosfor), jer tijekom procesa proizvodnje prelaze iz ruda željeza u sirovo željezo.



Slika 2.1. Dijagram stanja željezo-ugljik [4]

Udio glavnih elemenata u kemijskom sastavu sirovog željeza, a to su željezo, ugljik, silicij, mangan i sumpor, treba iznosi $> 99,5\%$. Ostale nečistoće u ukupnom udjelu do maks. $0,5\%$ čine oligoelementi: bakar, kositar, olovo, cink, arsen, antimon itd. [1]. Ti elementi (prije svega bakar) negativno utječu na kvalitetu sirovog željeza, zbog čega im se danas posvećuje posebna pažnja. U procesu proizvodnje čelika iz sirovog željeza bakar u potpunosti prelazi iz sirovog željeza u čelik. Plastičnost čelika značajno se pogoršava s porastom udjela bakra.

Razlikuju se dvije vrste sirovog željeza [1, 2]:

- bijelo sirovo željezo i
- sivo sirovo željezo.

Prosječni kemijski sastavi bijelog i sivog sirovog željeza prikazani su u tablici 2.1.

Tablica 2.1. Prosječni kemijski sastav bijelog i sivog sirovog željeza [1]

Element	Bijelo sirovo željezo	Sivo sirovo željezo
C	3,2 – 3,8 %	3,6 – 4,5 %
Si	do 1 %	1,5 – 3,5 %
Mn	0,3 – 2 %	do 1,1 %
S	do 0,05 %	do 0,05 %
P	do 0,03 %	0,1 do 0,7 %

Bijelo sirovo željezo upotrebljava se za proizvodnju čelika. Od ukupne proizvodnje sirovog željeza > 90 % odnosi se na bijelo sirovo željezo [1]. U tom sirovom željezu ugljik je izlučen u obliku karbida tj. cementita (Fe_3C), zbog čega prijelomna površina krutog uzorka bijelog sirovog željeza ima bijelu boju. Zbog visokog udjela slobodnog cementita u strukturi, bijelo sirovo željezo je vrlo krhko i ne upotrebljava se za izradu metalnih predmeta, već kao sirovina za proizvodnju čelika. Bijelo sirovo željezo sadrži povišen udio mangana, jer mangan potpomaže izlučivanje ugljika u obliku karbida tijekom skrućivanja.

Sivo sirovo željezo uglavnom se upotrebljava u ljevaonicama za proizvodnju metalnih odljevaka. U sivom sirovom željezu ugljik je izlučen u obliku grafita. Zbog toga kruti uzorak sivog sirovog željeza ima sivu boju na prijelomnoj površini. Sivo sirovo željezo sadrži povišen udio silicija, jer taj element potpomaže izlučivanje ugljika u obliku grafita tijekom skrućivanja. Često sadrži povišen udio fosfora, jer taj element smanjuje viskoznost i poboljšava tečljivost sirovog željeza. To olakšava popunjavanje kalupa tijekom proizvodnje metalnih odljevaka u ljevaonicama.

3. OSNOVNE SIROVINE I MATERIJALI ZA PROIZVODNJU SIROVOG ŽELJEZA

Osnovne sirovine i materijali za proizvodnju sirovog željeza su: rude željeza, talitelji i gorivo.

3.1 Rude željeza

Prema kemijskom sastavu rude željeza mogu se podijeliti u nekoliko skupina [1, 2]:

- Oksidne,
- Karbonatne,
- Silikatne,
- Sulfidne.

3.1.1 Oksidne rude željeza

Hematit. Kemijska formula hematita je Fe_2O_3 . Ima trigonsku kristalnu rešetku. Teorijski gledano čist hematit sadrži 69,94 % željeza i 30,06 % kisika. Hematitne rude u prirodi obično sadrže 50 do 65 % željeza. Crvene je do crne boje, a gustoća se kreće od 5 do $5,2 \text{ g/cm}^3$. Obično ne sadrži mnogo štetnih primjesa, lakše se reducira od magnetitne rude i najčešće je korištena ruda za proizvodnju sirovog željeza. Najveća nalazišta hematita u svijetu su u Brazilu, Australiji, Indiji, Novom Zelandu, Maroku, Alžiru itd.

Magnetit. Kemijska formula magnetita je Fe_3O_4 ili $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Ima kubičnu kristalnu rešetku. Teorijski gledano čist magnetit sadrži 72,36 % željeza i 27,64 % kisika. Magnetičan je, po čemu je i dobio ime. U prirodi magnetitne rude obično sadrže 50 do 70 % željeza, te male udjele mangana, nikla, kroma vanadija, magnezija, cinka i aluminija. Sivo-crne su boje, a gustoća se kreće od 4,9 do $5,2 \text{ g/cm}^3$. To su kompaktne i teško reduktivne rude. Glavna nalazišta magnetita su u Rusiji i Švedskoj.

Tijekom oksidacije Fe_3O_4 na temperaturi ispod $500 \text{ }^\circ\text{C}$ u prisutnosti OH iona može nastati Fe_2O_3 i naziva se maghemit, koji ima kubičnu kristalnu rešetku i magnetna svojstva. U prirodi se ne nalazi.

Limonit. Kemijska formula limonita je $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Teorijski sadržava od 52,26 do 62,85 % željeza. U osnovi nije mineral, već smjesa hidratiziranih oksida željeza. U prirodi limonitne rude sadrže do 50 % željeza, ali i štetne primjese (sumpor, fosfor, arsen). Boja varira od smeđe do žute ovisno o udjelu vode, a gustoća od 3,4 do 4 g/cm^3 . Nemagnetičan je, porozan i lako se reducira. Najveća nalazišta nalaze se Španjolskoj, Njemačkoj, Francuskoj i Rusiji.

Lateriti su podvrsta oksidnih ruda željeza. Sadrže 28 do 35 % željeza. Te siromašne rude željeza često sadrže do 3 % kroma i do 1 % nikla, zbog čega se upotrebljavaju za proizvodnju ferolegura FeCr i FeNi.

Takoniti su podvrsta oksidnih ruda željeza. Magnetični su i sadrže od 27 do 29 % željeza u obliku hematita i magnetita. Dio FeO u magnetitu zamijenjen je sa ZnO. Ako se odvoji jalovina primjenom magnetne separacije može se dobiti koncentrat koji sadrži > 60 % željeza. Najveća nalazišta su u SAD-u i Kanadi.

3.1.2 Karbonatne rude željeza

Siderit. Kemijska formula siderita je FeCO_3 . Teorijski sadrži 48,2 % željeza, 41,43 % kisika i 10,37 % ugljika. U prirodi se rijetko javlja u čistom stanju, a sadrži od 27 do 42 % željeza. Mangan, magnezij, cink i drugi metali zamjenjuju dio željeza u mineralu. Zbog toga obično sadrži povišen udio mangana (od 2 do 3,5 %) i visok udio nepoželjnih primjesa (sumpor, olovo, arsen itd.). Boja varira od sive do sivo-žute, a gustoća od 3,9 do 4,5 g/cm^3 . Najveća nalazišta u svijetu su u Austriji, Španjolskoj, Engleskoj i Njemačkoj.

3.1.3 Silikatne rude željeza

Šamozit. Kemijska formula šamozita je $(\text{Fe,Mg,Fe}^{3+})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH,O})_8$. Teorijski sadrži 25,3 % FeO , 25 % SiO_2 , 16,9 % Al_2O_3 i 5,7 % MgO . Sadrži od 27 do 38 % željeza. Osim niskog udjela željeza, često sadrži veći udio fosfora, mangana, kalcija, natrija i kalija. Teško se reducira. Važnija nalazišta su u Švicarskoj i Makedoniji.

3.1.4 Sulfidne rude željeza

Pirit i pirotin. Kemijske formule pirita i pirotina su FeS_2 i $\text{Fe}_{0,83-1}\text{S}$. Teorijski sadrže od 63,53 do 59,23 % željeza. U piritu su često prisutni nikal, kobalt, arsen, bakar, cink, srebro, zlato, selen i vanadij, dok se u pirotinu mogu pronaći nikal, kobalt i bakar. Navedeni minerali se prže prije upotrebe za proizvodnju sirovog željeza. Na taj način dobivaju se piritne izgoretine (koje sadrže od 40 do 59 % željeza) i plin SO_2 koji se upotrebljava za proizvodnju sumporne kiseline. Najveća nalazišta pirita nalaze se u Španjolskoj, SAD-u i Rusiji, a pirotina u Finskoj, Norveškoj, Švedskoj, Rusiji i SAD-u.

3.1.5 Kvaliteta ruda željeza

Rude željeza mogu se podijeliti u tri skupine ovisno o udjelu željeza: siromašne (< 30 % željeza), srednje bogate (30 do 45 % željeza) i bogate (> 45 % željeza) [1]. Troškovi proizvodnje sirovog željeza rastu što je niži udio željeza, odnosno viši udio jalovine u rudi.

Udio i sastav jalovine imaju značajan utjecaj na potrošnju koksa i produktivnost visoke peći. Jalovina može biti u obliku isparljivih komponenti, odnosno CO_2 i H_2 ili u krutom obliku, kao što je SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , BaO , gdje su isparljive komponente vezane na krute rudne ili jalovinske komponente [2]. Isparljiva jalovina može se ukloniti iz rude prije njenog ulaganja u visoku peć. Ona je nepoželjna u procesu proizvodnje sirovog željeza jer se toplina troši za disocijaciju karbonata i hidrata te disocijaciju CO_2 i H_2O . Kruta jalovina odstranjuje se u procesu proizvodnje sirovog željeza prevođenjem u trosku. Kemijski sastav jalovine utječe na potrošnju vapnenca za postizanje odgovarajućeg baziciteta troske, o čemu ovisi njena sposobnost odsumporavanja. Bazicitet jalovine određuje se pomoću sljedećih izraza [2]:

$$B_1 = \frac{CaO}{SiO_2}, B_2 = \frac{CaO+MgO}{SiO_2}, B_3 = \frac{CaO+MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} \quad (3.1)$$

Što je jalovina kiseliija i bazicitet niži, manja je vrijednost rude. Sulfati $CaSO_4$ i $BaSO_4$ značajno snižavaju vrijednost rude, jer imaju visoku temperaturu disocijacije i redukcije. Rude koje imaju najpovoljniji sastav jalovine, odnosno kod kojih je odnos između bazičnih i kiselih oksida takav da je količina pepela iz koksa dovoljna da se jalovina prevede u trosku željenog sastava nazivaju se samotaljive (samohodne) rude [1].

Metalurška vrijednost rude u velikoj mjeri ovisi o udjelu nepoželjnih i štetnih elemenata te sastojaka koji negativno utječu na kvalitetu sirovog željeza i proces njegove proizvodnje [1, 2]. Dio sumpora iz rude (5 do 10 %) prelazi u sirovo željezo, što je nepoželjno jer sumpor povećava mogućnost stvaranja pukotina tijekom lijevanja čelika, te povećava krhkost čelika na temperaturama plastične deformacije (crveni lom). Povećanjem baziciteta troske smanjuje se udio sumpora u sirovom željezu i čeliku. Međutim, time se povećavaju troškovi proizvodnje i snižava produktivnost agregata za proizvodnju sirovog željeza i čelika. U procesu proizvodnje oko 95 % fosfora prelazi iz rude u sirovo željezo, što u konačnici negativno utječe na kvalitetu i troškove proizvodnje čelika. Fosfor povećava krhkost čelika. Za njegovo uklanjanje potrebna je oksidacijska atmosfera, što nije slučaj u visokoj peći (stvara se spoj P_2O_5 koji se veže sa CaO i prelazi u trosku). Arsen, antimon i bakar u potpunosti prelaze iz rude u sirovo željezo. Ti elementi ne mogu se ukloniti u procesu proizvodnje čelika, a negativno utječu na njegovu kvalitetu. Krom, titan i nikal djelomično prelaze u sirovo željezo. Prisutnost tih elemenata u rudi može biti korisno ili štetno, što ovisi o njihovom udjelu u sirovom željezu i kvaliteti čelika koji se proizvodi iz tog sirovog željeza. BaO , Cr_2O_3 i TiO_2 kao komponente rude djelomično se reduciraju u procesu proizvodnje sirovog željeza. Dio koji se nije reducirao prelazi u trosku i nepovoljno utječe na njenu viskoznost. Olovo, cink, natrij i kalij ne prelaze ni u sirovo željezo niti u trosku. Ti elementi ostaju u peći ili drugim putem izlaze iz peći. Tako se npr. cink u visokoj peći potpuno reducira i isparava. Čak i male količine cinka u trupu visoke peći znatno otežavaju proces proizvodnje sirovog željeza i povećavaju potrošnju goriva. Olovo se zbog velike gustoće nakuplja ispod tekućeg željeza, prodire u zidu peći i razrušava ga. Povećanjem udjela natrija i kalija u rudi povećava se potrošnja koksa u visokoj peći, smanjuje propusnost zasipa (što negativno utječe na produktivnost peći), pogoršavaju fizička svojstva troske i smanjuje radni vijek peći (brže trošenje zida peći).

Vrlo važno svojstvo rude je poroznost [1]. Proces proizvodnje sirovog željeza u visokoj peći zasniva se na heterogenim reakcijama između čvrste faze (rude) i plinovite faze (redukcijskog plina). Što je veća poroznost rude veća je reakcijska površina, a time i brzina redukcije. Prema tome, produktivnost peći povećava se s povećanjem poroznosti rude.

Granulometrijski sastav rude utječe na plinsku propusnost zasipa i tok plinova u visokoj peći, a time i na količinu upuhanog zraka i izgorjelog koksa, što u konačnici utječe na produktivnost peći [2]. Što je zasip sitnije granulacije to je veći otpor ka protoku plina kroz zasip. Na taj način smanjuje se količina zraka u peći i njena produktivnost. Kod suvremenih visokih peći optimalna veličina komada zasipa kreće se od 20 do 40 mm [2]. Frakcije veličine < 5 mm su nepovoljne i štetne za rad peći [2].

Temperatura omekšavanja i interval taljenja važna su svojstva rude za ocjenu njenog ponašanja tijekom redukcije u visokoj peći [2]. Temperatura omekšavanja predstavlja temperaturu početka stvaranja troske i o njoj ovisi visina sloja materijala u tjestastom stanju, tj. kohezijske zone u visokoj peći. Debljina kohezijske zone ovisi o intervalu taljenja zasipa. Obzirom da kohezijska zona slabo propušta plinove, očito je da s porastom njene debljine opada produktivnost peći. Primjenom zasipa s niskom temperaturom omekšavanja i širokim

intervalom taljenja smanjuje se proizvodnost visoke peći i povećava potrošnja koksa. Povoljnije su rude i zasipi sa visokom temperaturom omekšavanja i užim intervalom taljenja.

3.2 Goriva

Zadaci goriva u procesu proizvodnje sirovog željeza u visokoj peći su [2]:

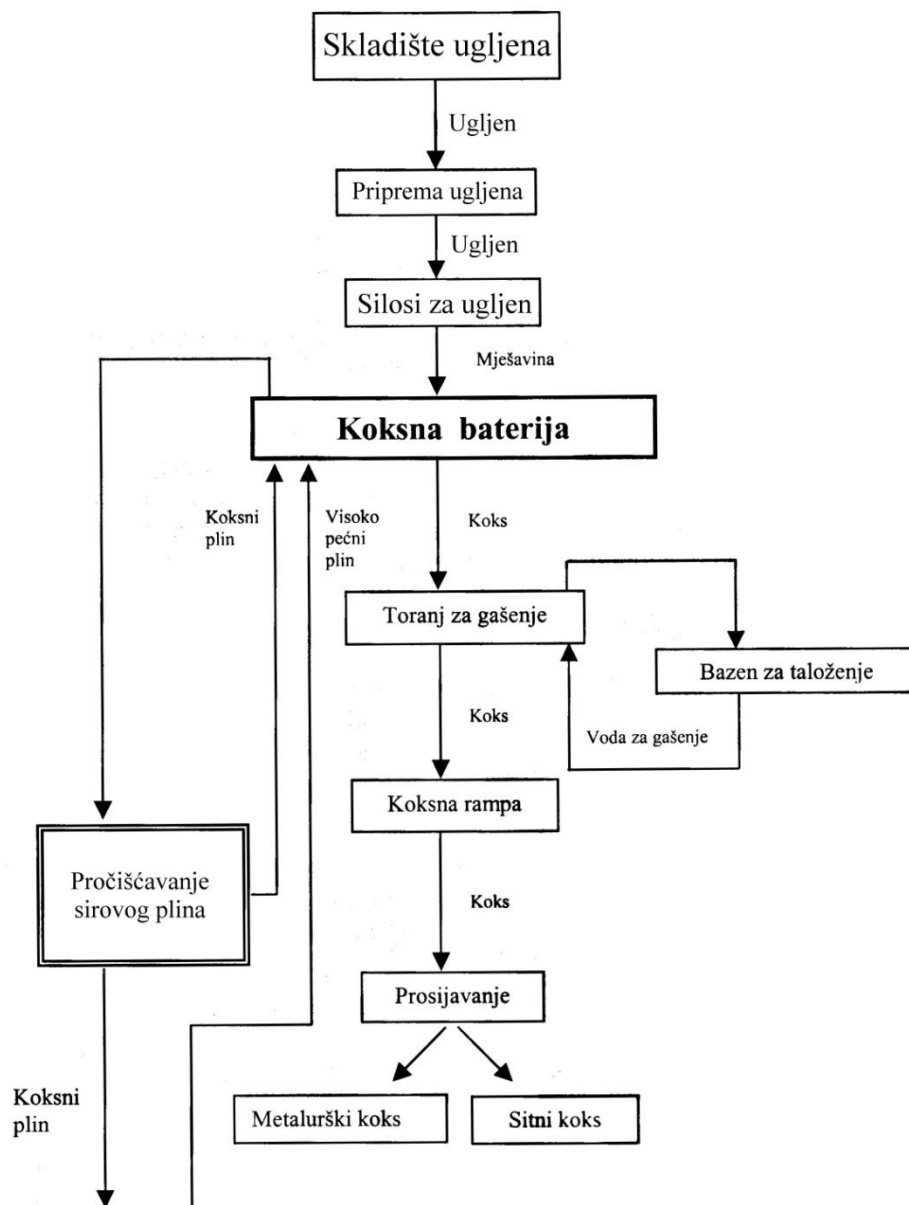
- izgaranjem, tj. oksidacijom komponenti goriva osigurati toplinu potrebnu za zagrijavanje zasipa (uložnih materijala) do temperature redukcije i taljenja željeza te troske, dati toplinu za endotermne reakcije razlaganja pojedinih komponenti zasipa i redukcije zasipa, te osigurati toplinu za nadoknadu toplinskih gubitaka agregata u kom se proizvodi sirovo željezo,
- dati reducense, tj. redukcijska sredstva (ugljik, CO) za proces redukcije, tj. uklanjanje kisika i oslobađanje elementarnog željeza,
- dati ugljik za naugljičenje sirovog željeza,
- formirati krut i pokretan kostur koji omogućuje propusnost plinova kroz zasip. To je posebno značajno u nižim slojevima visoke peći na visokim temperaturama gdje rudno-mineralni dio zasipa prelazi u tekuće ili djelomično tekuće stanje.

Metalurški koks je jedino gorivo koje u potpunosti ispunjava sve navedene zahtjeve za proizvodnju sirovog željeza u visokoj peći. Toplina i redukcijsko sredstvo mogu se dobiti i iz drugih tekućih, plinovitih i krutih goriva, što omogućuje djelomičnu zamjenu metalurškog koksa u visokoj peći. Nezamijenjeni dio koksa mora osigurati krut i pokretan kostur, tj. koksnu podlogu koja nosi težinu zasipa u visokoj peći.

Kvalitetan koks je preduvjet za visoku produktivnost visoke peć. Zbog toga se posebna pažnja posvećuje kemijskom sastavu i svojstvima koksa, kao što su čvrstoća, reaktivnost, propusnost za plinove itd.

3.2.1 Koks

Koks je kruta i porozna tvar metalno sive boje koja sadrži 85 do 87 % krutog ugljika [2]. Ostatak čine jalovinske mineralne komponente (pepeo, sumpor i isparljive komponente). Proizvodi se suhom destilacijom (koksiranjem) kvalitetnog kamenog ugljena bez prisutnosti zraka. Koksiranje, tj. zagrijavanje kamenog ugljena u odsutnosti zraka na temperaturu od 950 do 1000 °C provodi se u komornim (koksrim) pećima koje su organizirane u koksnu bateriju. Velike koksne baterije imaju i do 80 koksnih peći. Koksne peći pravokutnog su oblika duljine od 16 do 20 m, visine od 6 do 8 m i širine od 500 do 610 mm. Na slici 3.1 shematski je prikazan proces proizvodnje koksa.



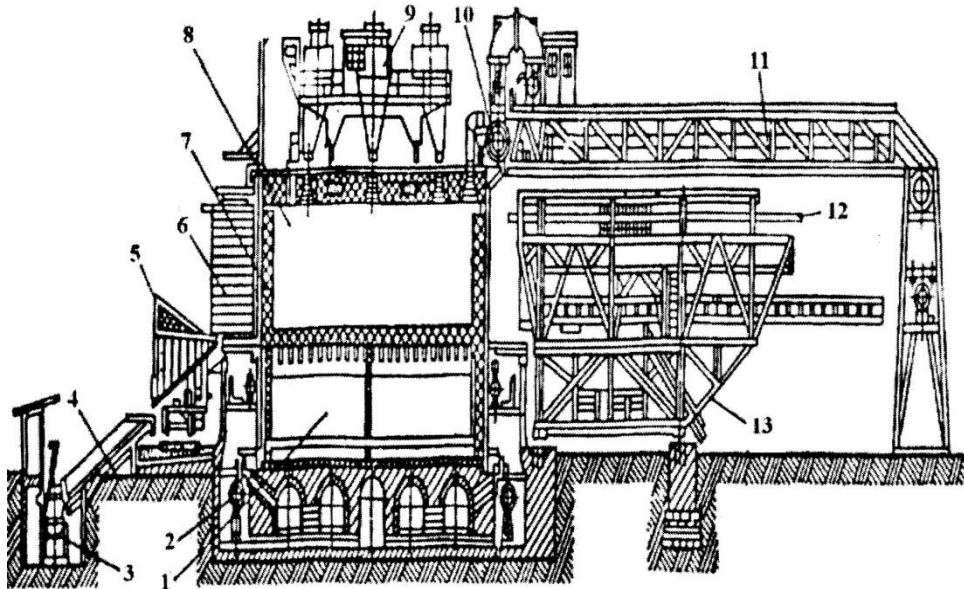
Slika 3.1. Tok materijala u procesu proizvodnje koksa [2]

Ugljeni koji se upotrebljavaju za proizvodnju koksa („masni“ kameni ugljeni) najprije se pripremaju. Miješanje i drobljenje ugljena najznačajnije su faze u procesu pripreme ugljene mješavine za koksiranje.

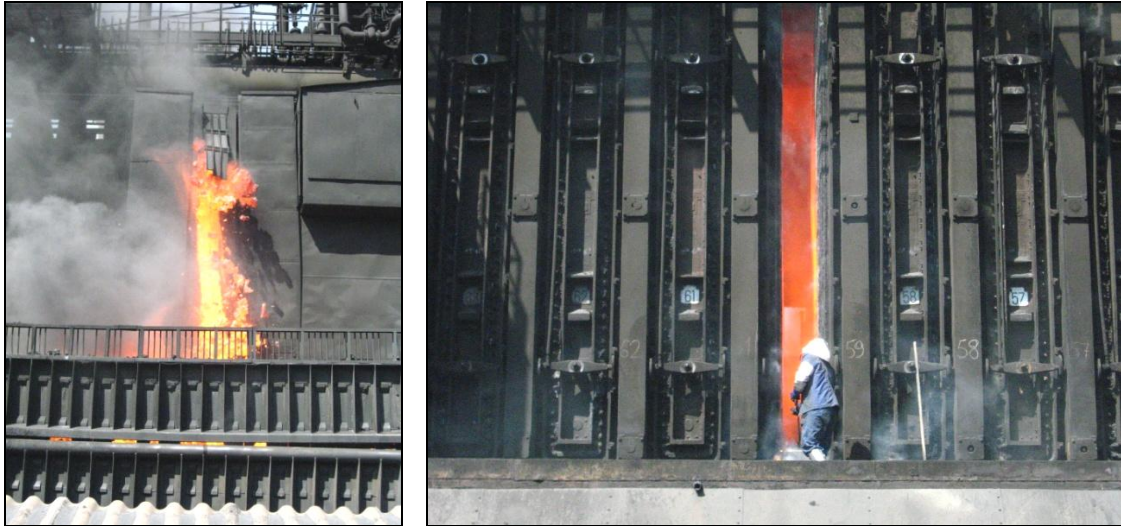
Kokсна baterija sastoji se od većeg broja komornih (kokсных) peći pravokutnog oblika, koje se zagrijevaju koksnim i/ili visokopećnim plinom (slika 3.2). Poprečni presjek kokсне baterije prikazan je na slici 3.3, a na slici 3.4 prikazana je kokсна baterija u radu.



Slika 3.2. Koksna baterija

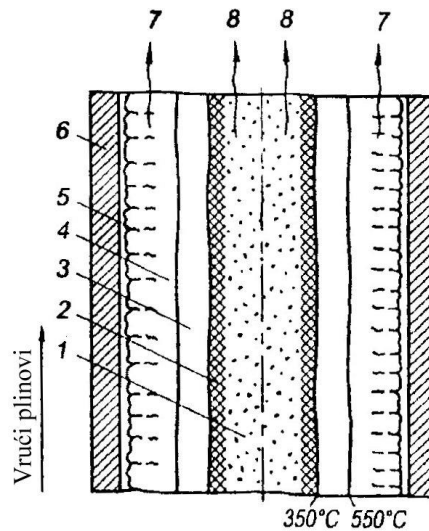


Slika 3.3. Poprečni presjek koksne baterije (1 – regeneratorski plinovod, 2 – plinovod za dovod visokopećnog plina, 3 – transport koksna na sortiranje, 4 – koksna rampa, 5 – vagon za gašenje koksna, 6 – stroj za pokretanje vrata na koksnoj peći, 7 - vrata koksne peći, 8 – koksna peć, 9 – vagon za usipanje ugljena, 10 - sabirnik plina nastalog tijekom koksiranja, 11 – plinovod za plin nastao tijekom koksiranja, 12 – ravnalica, 13 – potisna mašina [2])



Slika 3.4. Izbacivanje koksa iz koksne peći

Tijekom koksiranja, tj. zagrijavanja kamenog ugljena bez prisutnosti zraka, iz ugljena se izdvajaju volatili (tj. isparljive tvari) i smola, čime se povećava poroznost a time i reaktivnost te udio ugljika (slika 3.5). Proces traje od 12 do 20 sati [1].



Slika 3.5. Shematski prikaz koksiranja komada ugljena (1 – sloj sušenja, 2 – sloj početka razlaganja i izdvajanja plinova, 3 – plastični sloj, 4 – sloj polukoksa (polukoks za razliku od koksa ima visok udio isparljivih tvari, tamnu boju, manju čvrstoću i poroznost), 5 – sloj koksa, 6 – zid peći, 7 – smjer izdvajanja plinova (isparljivih tvari) i smole, 8 – smjer izdvajanja vodene pare i smole [1])

Metalurška vrijednost koksa ocjenjuje se na osnovi udjela ugljika ($C_{\text{fiks.}}$), pepela, isparljivih komponenti, sumpora i vlage [2]. Što je viši udio ugljika u koksu to je veća metalurška vrijednost koksa. U praksi se udio ugljika u koksu obično kreće od 84 do 89 % [2, 3].

Udio pepela u koksu treba biti što niži. Pepeo u koksu ovisi o udjelu pepela u ugljenu za koksiranje i uvijek je za 3 do 3,5 % veći od udjela pepela u ugljenu zbog izdvajanja isparljivih komponenti tijekom koksiranja. Udio pepela u koksu kreće se od 8 do 11 % i kiselog je karaktera [2, 3, 6]. Prosječni sastav pepela u koksu: 35 do 45 % SiO_2 , 20 do 30 %

Al_2O_3 , 15 do 25 % Fe_2O_3 , 5 do 8 % $\text{CaO} + \text{Mg}$, 2 do 3 % SO_3 , 0,3 do 0,8 % P_2O_5 , 2 do 3 % $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ [2, 3]. Za neutralizaciju i prevođenje pepela u trosku potreban je dodatak vapnenca u zasip. Povećanjem udjela pepela u koksu povećava se potrošnja koksa u visokoj peći.

Udio sumpora u koksu ovisi o udjelu tog elementa u ugljenu za koksiranje. Obično je $\Sigma S_{\text{koks}} = 0,82 \cdot \Sigma S_{\text{ugljen}}$ [2, 3]. Tijekom proizvodnje sirovog željeza u visokoj peći 60 do 90 % ukupnog sumpora dolazi iz koksa. Povećanje udjela sumpora u koksu zahtijeva trosku većeg baziciteta u visokoj peći, što rezultira povećanjem potrošnje koksa.

Udio isparljivih komponenti u koksu kreće se od 0,5 do 1,2 % [2, 3]. Prosječan sastav isparljivih komponenti u koksu je: 50 % CO , 30 % H_2 , 10 % CO_2 , 2 % CH_4 i 3 % N_2 . Kod ocjene metalurške vrijednosti koksa isparljive komponente služe kao važan pokazatelj stupnja prepečenosti koksa. Viši udio isparljivih komponenti u koksu ukazuje da koksiranje nije provedeno u potpunosti, a odražava se na mehanička svojstva koksa. Niži udio isparljivih komponenti ukazuje na prepečenost koksa, što također negativno utječe na čvrstoću koksa zbog povećanja pukotina.

Koks se nakon izbacivanja iz koksne peći gasi. Vlaga u koksu ovisi o načinu gašenja. Ako je provedeno mokro gašenje koksa, vlaga u koksu kreće se od 2 do 5 % [2, 3]. Kod suhog gašenja udio vlage u koksu iznosi od 0,2 do 0,4 %. Pri tome je važnija raspodjela vlage u koksu od njenog udjela. Neravnomjernost udjela vlage u koksu rezultira promjenom količine suhog koksa, a time i toplinskog i temperaturnog režima visoke peći. U konačnici to dovodi do varijacija kemijskog sastava sirovog željeza.

Pored kemijskog sastava, koks koji se primjenjuje u visokoj peći mora imati odgovarajuću čvrstoću (da izdrži težinu zasipa u peći), poroznost, nasipnu težinu i granulometrijski sastav [1, 2]. Poroznost koksa utječe na njegovu čvrstoću i reaktivnost, a trebala bi se kretati u granicama od 45 do 55 %. Nasipna težina koksa trebala bi iznositi od 450 do 700 kg/Nm^3 i važan je pokazatelj za ocjenu propusnosti plinova u visokoj peći. Granulometrijski sastav koksa mora biti ujednačen da bi se postigla dobra propusnost za plinove u visokoj peći. Optimalna veličina komada koksa iznosi od 40 do 120 mm.

Reaktivnost je vrlo važno svojstvo koksa [1 - 3]. Reakcijska sposobnost koksa određuje se brzinom reakcije plinifikacije ugljika (tj. Boudouardove reakcije) $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$, koja nije povoljna jer je izrazito endotermna i povećava potrošnju koksa. Koks je reaktivniji što je veća brzina navedene reakcije i obrnuto. U visokoj peći treba upotrebljavati koks koji ima nisku reaktivnost. Kada se želi ostvariti što manja direktna redukcija s krutim ugljikom (metalni oksid + C) odabire se koks manje reaktivnosti.

Sposobnost izgaranja koksa je također važno svojstvo za rad visoke peći [1]. Koks sa velikom sposobnosti izgaranja jako reagira s kisikom ispred sapnica i sa CO_2 koji prolazi kroz visoku peć, što u konačnici rezultira povećanjem potrošnje koksa. Dobar koks treba što lakše izgorjeti ispred sapnica i što manje reagirati sa CO_2 u visokoj peći, što su proturječni zahtjevi. Zbog toga je za visoku peć povoljniji koks s većim šupljinama, manjom specifičnom težinom i većom čvrstoćom. Što je veća sposobnost izgaranja koksa, uz jednake ostale uvjete, smanjuje se područje u visokoj peći u kojem se odvija oksidacija, kao i prostiranje tog područja po visini peći. Takve uvjete treba nastojati ostvariti da bi se što više smanjila zona taljenja. Koks koji dolazi pred sapnice prije svega treba dati odgovarajuću toplinu za indirektnu redukciju (metalni oksid + CO).

3.2.2 Ostala goriva

Zbog visoke cijene koksa u novije vrijeme u visokoj peći upotrebljavaju se i dodatna goriva, kao što su zemni plin, nafta i praškasti ugljen. U određenim količinama ta se goriva ubacuju u visoku peć kroz sapnice.

3.3 Talitelji

Kisik se iz rude željeza uklanja postupkom redukcije u visokoj peći. Pri tome ostaju nečistoće koje uglavnom imaju visoke temperature taljenja i nije ih moguće odvojiti od metala u krutom stanju. Talitelji kemijski reagiraju s nečistoćama pri čemu nastaju spojevi s nižom temperaturom taljenja, odnosno lakotaljiva troska koja isplivava na površinu tekućeg metala zbog niže gustoće [1]. Pored toga, talitelji reagiraju s pojedinim elementima iz sirovog željeza (npr. sumporom) i prevode ih u trosku. Ako ruda željeza sadrži kiselu jalovinu, što je uglavnom slučaj, upotrebljava se bazični talitelj i obrnuto.

Vapnenac (CaCO_3) i dolomit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) glavni su prirodni bazični talitelji. Kvalitetan talitelj treba sadržavati što više CaO , a što manje SiO_2 . Ako je potrebno veće uklanjanje sumpora iz sirovog željeza i manji volumen troske, u tom slučaju dolomit je manje pogodan talitelj.

Glinica (Al_2O_3) je amfoterni talitelj. Rijetko se upotrebljava u visokoj peći kao talitelj. Međutim, često se nalazi u jalovini. U kiselim troskama stvara alumosilikate i djeluje kao baza. U bazičnim troskama stvara kalcijeve aluminat i djeluje kao kiselina. Po značaju je treća komponenta troske iz visoke peći (iza SiO_2 i CaO).

Kao kiseli talitelj najčešće se upotrebljava SiO_2 . Dodatkom SiO_2 može se korigirati bazicitet troske ako je previsok.

Temperatura taljenja i viskoznost troske mogu se smanjiti dodatkom CaF_2 .

4. PRIPREMA (OPLEMENJIVANJE) RUDA ŽELJEZA

Da bi se povećala efikasnost procesa proizvodnje sirovog željeza, snizili proizvodni troškovi i povećala produktivnost, prije ulaganja u visoku peć rude željeza pripremaju se tj. oplemenjuju različitim postupcima i tehnologijama. Odabir postupka ovisi o kvaliteti rude. Ciljevi pripreme rude su [2]:

- drobljenjem i usitnjavanjem postići odgovarajuću veličinu komada rude koja je pogodna za rad visoke peći te procese sinteriranja i peletiranja,
- povećati udio korisnih elemenata u rudi tako da se iz rude ukloni dio jalovine i na taj način ruda obogati,
- ukloniti nepoželjne i štetne primjese i na taj način poboljšati kvalitetu rude,
- sušenjem i prženjem ukloniti suvišnu vlagu i druge isparljive komponente rude ili preraditi rudu u pogodniji kemijski oblik,
- sitnu rudu i prašinu okrupniti procesom sinteriranja i peletiranja da bi se mogle preraditi u visokoj peći,
- dobiti mješavinu ujednačenog sastava miješanjem ruda različitih fizičkih, kemijskih i mineraloških svojstava.

Konačni produkti pripreme rude su: krupna ruda (direktno se ulaže u visoku peć), sitna ruda (za proces sinteriranja) i koncentrat (za proces peletiranja).

4.1 Drobljenje i mljevenje rude

Za efikasan rad visoke peći potreban je dobar kontakt između krute i plinovite faze, odnosno odgovarajuća reakcijska površina. Granulacija rude utječe na veličinu reakcijske površine i propusnost za plinove, što se u konačnici odražava na rad visoke peći.

Granulacija poroznih i lako reduktivnih ruda koja je pogodna za rad visoke peći kreće se od 15 do 70 mm [2]. S druge strane, pogodna granulacija kompaktnih i teško reduktivnih ruda iznosi od 10 do 30 mm. Obzirom da granulacija rude u rudniku jako varira, pojedini komadi rude moraju se drobiti na pogodni veličinu, dok se drugi komadi moraju i mljeti. Siromašnije rude se melju radi razdvajanja minerala rude od jalovine. Procesom drobljenja dobivaju se komadi rude veći od 5 mm, a mljevenjem se smanjuje granulacija rude na < 1 mm.

Za krupno i srednje drobljenje (granulacije od 1500 do 300 mm na granulaciju od 350 do 100 mm) upotrebljavaju se čeljusne i konusne drobilice [2]. Srednje drobljenje (granulacije od 350 do 100 mm na granulaciju od 100 do 40 mm) i sitno drobljenje (granulacije od 100 do 40 mm na granulaciju od 30 do 5 mm) provodi se u drobilicama sa valjcima. Krhkiji i mekši materijali (npr. ugljen, vapnenac) drobe se u drobilicama sa čekićima. Mljevenje rude (granulacije od 30 do 5 mm na granulaciju < 0,01 mm) provodi se u mlinovima sa kuglama.

Da se ruda ne usitni previše tijekom drobljenja, prije ulaza u drobilicu prolazi preko rešetke na kojoj veličina otvora odgovara traženoj veličini komada rude. Prema tome, u drobilicu ulaze samo oni komadi koji su krupniji od zahtijevane granulacije.

4.2 Klasiranje rude

Nakon usitnjavanja ruda se razdvaja u nekoliko klasa (najčešće tri) ovisno o granulaciji. Ruda granulacije od 60 do 10 mm direktno se primjenjuje u visokoj peći, dok se ruda granulacije od 12 do 5 mm dalje obrađuje procesom sinteriranja. Sitni koncentrat upotrebljava se za proizvodnju peleta.

Klasiranje rude provodi se suhim ili mokrim postupkom [2]. Suho klasiranje zasniva se na prosijavanju rude na rešetkama sa odgovarajućom veličinom otvora. Ako je ruda vlažna, efikasnost suhog klasiranja se smanjuje. Zbog toga se vlažna ruda klasira vodom ili se prethodno suši. Klasiranje vodom primjenjuje se za klasiranje rude i ugljena. Tim postupkom uglavnom se klasira sitni materijal granulacije < 50 mm. Postupak se zasniva na činjenici da se tijela različitog oblika, veličine i specifične težine različito ponašaju tijekom slobodnog pada kroz neko sredstvo (voda ili zrak). Ako mješavina koja sadrži čestice različitih promjera, ali jednake specifične težine, slobodno pada kroz vodu, veća zrna padat će brže od manjih i prva će se istaložiti. Ostatak materijala istaložit će se na čestice koje su se prve istaložile i to prema svojoj veličini.

4.3 Oplemenjivanje rude

Bogate rude željeza određene granulacije mogu se direktno upotrebljavati za proizvodnu sirovog željeza. Siromašne rude željeza (koje sadrže $< 30,0$ % željeza) moraju se obogaćivati. Cilj tog načina pripreme rude je odvajanje korisnih dijelova rude od nekorisnih dijelova tj. jalovine [2]. Produkt obogaćivanja rude zove se koncentrat, jer je u njemu povećan udio korisnog minerala, tj. minerala željeza. Uglavnom nije ekonomično da se koristan mineral u potpunosti odvoji od jalovine, već se utvrđuje optimalan udio željeza u obogaćenoj rudi. Obogaćivanje ruda provodi se u dva smjera:

- povećanje udjela korisnog minerala toliko koliko to dozvoljava struktura rude i ekonomska isplativost,
- dobivanje visokokvalitetnih koncentrata.

Razlikuje se nekoliko mokrih postupaka odvajanja rude od jalovine: jednostavno ispiranje jalovine pomoću vode, metoda odvojenog gravitacijskog taloženja, metoda centrifugalnog taloženja i metoda ispiranja [2].

Pranje vodom je najjednostavniji mokri postupak odvajanja rude od jalovine. Primjenjuje se za rude kod kojih je koristan mineral gust, krupnog zrna i otporan na mehaničko djelovanje vode, a jalovina se sastoji od rastresite mase (npr. od humusa, zemlje, gline, pijeska itd.).

Obogaćivanje rude metodom odvojenog gravitacijskog taloženja u osnovi se vrlo slično klasiranju rude mokrim postupkom. Da bi se samo iskoristila razlika u specifičnim težinama korisnog minerala i jalovine i eliminirao utjecaj veličine zrna, ruda se prije obogaćivanja mora usitniti i klasirati. Nakon toga svaka klasa se odvojeno obogaćuje.

Kod postupka obogaćivanja rude centrifugalnim taloženjem voda se sa izmuljenom rudom ubacuje tangencijalno u ciklone (uređaje konusnog oblika). Zbog toga se mulj giba spiralno kroz ciklon. Pod djelovanjem centrifugalne sile teža zrna izlijeću i udaraju o zidove ciklona. Pri tome se smanjuje njihova brzina, zbog čega padaju na dno ciklona. Komadi male mase zajedno s vodom izlaze na vrhu ciklona. Ovim postupkom mogu se obogaćivati samo rude manje veličine.

Metodom ispiranja ruda se obogaćuje na dva načina. Prema prvom načinu, tzv. odvajanju u teškim tekućinama, jalovina se odvajaju od rude pomoću fine suspenzije ferosilicija (čestice veličine $< 200 \mu\text{m}$, $\rho = 6,8 \text{ g/cm}^3$) ili magnetita ($\rho = 4,8 \text{ g/cm}^3$) u vodi. Gustoće navedenih suspenzija kreću se od 2,8 do 3,5 g/cm^3 . Usitnjena ruda obogaćuje se tako da se koristan mineral željeza (čija je gustoća veća od 2,8 do 3,5 g/cm^3) istaloži, a jalovina ispliva. Koncentrat i jalovina odvajaju se od navedenih teških suspenzija pomoću vode i magnetskih separatora, koji odvajaju ferosilicij ili magnetit i ponovo ih vraćaju u proces. Zbog većeg viskoziteta suspenzija, ovaj način obogaćivanja pogodan je za rude granulacije $> 3 \text{ mm}$. Drugi način obogaćivanja rude metodom ispiranja je flotacija. Taj način vrlo rijetko se upotrebljava za obogaćivanje ruda željeza.

Elektromagnetna separacija upotrebljava se za obogaćivanje ruda željeza i mangana [2]. Zasniva se na činjenici da minerali koji čine jalovinu imaju znatno slabija magnetna svojstva od korisnog minerala. Što su magnetna svojstva minerala bolja to će ih magnet jače privlačiti. Zbog toga se minerali u separatoru kreću različitim putovima i na taj način međusobno razdvajaju. Obzirom na sredstvo pomoću kojeg se provodi separacija razlikuju se magnetni separatori za suhu (zrak) i mokru (voda) separaciju.

4.4 Prženje rude

Prženje je termički postupak pripreme rude koji ima sljedeće ciljeve [2]:

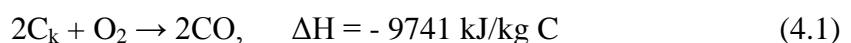
- odstranjivanje isparljive jalovine, vezane (kristalne) vlage, CO_2 i karbonata, što rezultira obogaćivanjem i poboljšanjem metalurških svojstava rude,
- prevođenje korisnog minerala iz jednog u drugi kemijski oblik pogodan za dobivanje metala iz korisnog minerala procesima ekstrakcije.

Tijekom prženja ruda se zagrijava na temperature na kojima se mogu odvijati određeni procesi razlaganja. Temperature prženja ovise o kemijskom obliku minerala i toplinskoj stabilnosti spoja koji se razlaže. Te temperature uvijek su niže od temperature sinteriranja, tj. temperature na kojoj počinje omekšavanje rude.

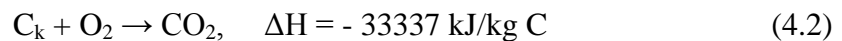
U većini slučajeva prženje se provodi u oksidacijskoj atmosferi, tj. uz višak zraka. To omogućuje prevođenje nižih oblika oksida u više te oksidaciju sulfida i prevođenje metala iz sulfidnog u oksidni oblik. Iznimka je magnetizacijsko prženje željeznih ruda, gdje je atmosfera blago reduktivna da se omogući oksidacija Fe do Fe_3O_4 .

Prženjem ruda željeza želi se postići sljedeće [2]:

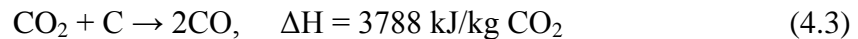
- odstraniti kristalnu vlagu i CO_2 iz rude prije njenog ulaganja u visoku peć. Na taj način ruda se obogaćuje u određenoj mjeri. Pored toga, smanjuje se potrošnja koksa tijekom njenog taljenja u visokoj peći. Zbog reduktivnih uvjeta kakvi vladaju u visokoj peći, velike količine goriva troše se za uklanjanje vezane vlage i razlaganje karbonata, jer se potrebna toplina može dobiti samo nepotpunim izgaranjem ugljika prema reakciji:



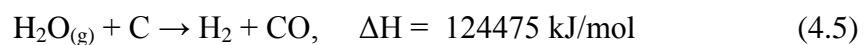
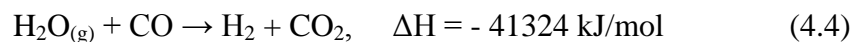
Tijekom prženja rude ugljik potpuno izgara prema reakciji:



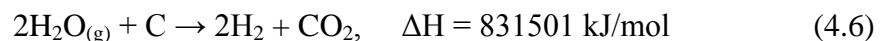
što znači da se za proces uklanjanja CO_2 i vezane vlage u visokoj peći troši puno više goriva nego tijekom prženja rude. Osim toga, u reduktivnim uvjetima reducira se CO_2 nastao razlaganjem karbonata, za što se također troši toplina i ugljik prema sljedećoj reakciji:



Iz rude uklonjena vezana vlaga može reagirati sa CO iz visokopećnog plina ili sa krutim ugljikom iz koksa prema sljedećim reakcijama:



Ako se navedene reakcije zajedno odvijaju:



Reakcijom vodene pare sa ugljikom uz stvaranje CO i H_2 troši se velika količina topline i intenzivnije se počinje odvijati na temperaturama $> 1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Prženjem ili sinteriranjem rude uklanja se kristalna (vezana) vlaga iz rude, što u konačnici rezultira smanjenjem potrošnje koksa u visokoj peći.

- toplina potrebna za odvijanje endotermnih reakcija razlaganja karbonata i uklanjanja vezane vlage tijekom prženja dobiva se izgaranjem jeftinih goriva (ugljen, visokopećni plin). U visokoj peći ta toplina može se dobiti jedino izgaranjem vrlo skupog metalurškog koksa.
- uklanjanjem CO_2 iz rude tijekom prženja povećava se njena reduktivnost (sposobnost redukcije) u visokoj peći i omogućuje veće iskorištenje redukcijskog potencijala plina koji nastaje izgaranjem koksa u visokoj peći. U konačnici to rezultira smanjenjem potrošnje koksa.
- prevođenjem nižih oksida željeza i željeza iz $FeCO_3$ u više okside, prvenstveno u Fe_2O_3 , te razlaganjem ostalih karbonata, tj. $CaCO_3$ i $MgCO_3$ poboljšava se reduktivnost rude jer se razrušava primarna kristalna struktura i povećava poroznost, a osim toga nastali Fe_2O_3 lakše se reducira od ostalih oksida željeza.
- magnetizirajućim prženjem i prevođenjem drugih oksida željeza u magnetični Fe_3O_4 ili maghemit (γFe_2O_3) omogućuje se koncentriranje i obogaćivanje rude.
- prženjem se smanjuje udio sumpora u rudi jer tijekom tog postupka izgori 60 do 70 % sumpora koji u obliku plinova SO_2 i SO_3 izlazi iz peći.

Negativna strana prženja je povećanje količine sitne rude, što zahtijeva naknadno okrupnjavanje.

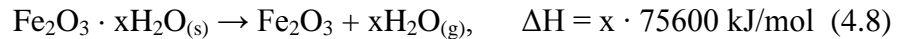
4.4.1 Oksidacijsko prženje

Oksidacijsko prženje provodi se u oksidacijskoj atmosferi. Tim postupkom obrađuje se limonit i siderit da bi se uklonila higroskopna i vezana vlaga, CO₂, obogatila ruda i dobio Fe₂O₃, jer se lakše reducira od ostalih oksida željeza [2].

Isparavanje higroskopne vlage odvija se prema sljedećoj reakciji:



Uklanjanje kristalne vlage iz limonita odvija se prema reakciji:

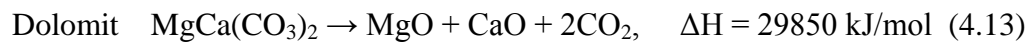
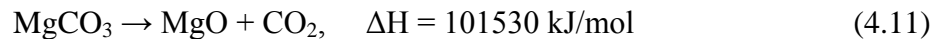
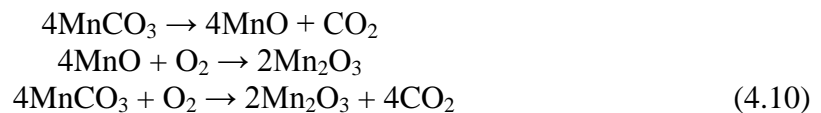


Prikazana reakcija počinje se odvijati na 200 °C, a završava na temperaturi između 400 i 500 °C. Ako u jalovini rude ima kaolinita (Al₂O₃ · 2SiO₂ · 2H₂O), izdvajanje vlage iz tog spoja započinje na 400 °C, a završava na 1000 °C.

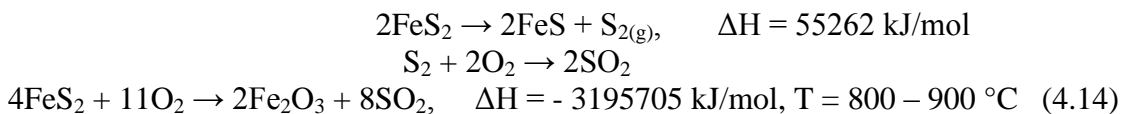
Razlaganje siderita odvija se prema sljedećoj endotermnoj reakciji:



Tijekom oksidacijskog prženja dolazi do razlaganja i drugih karbonata:

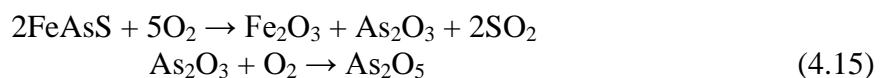


Razlaganje i oksidacija pirita (ali i drugih sulfida, npr. ZnS, PbS, Cu₂S) također se odvijaju tijekom oksidacijskog prženja rude:



Zbog stabilnosti sulfati se u vrlo maloj mjeri razlažu tijekom oksidacijskog prženja rude. Može se reći da se na temperaturama prženja ne odstranjuje sumpor vezan u sulfate. Razlaganje CaSO₄ započinje na 1200 °C, dok se barit (BaSO₄) počinje razlagati na 1100 °C.

Arsen koji se u rudi nalazi u obliku arsenopirita FeAsS oksidira se prema sljedećim reakcijama:



U oksidacijskoj atmosferi oksidacija sulfida arsena odvija se na temperatura > 500 °C. Na temperaturi prženja od 800 do 900 °C As₂O₃ prelazi As₂O₅ koji se razlaže na vrlo visokim

temperaturama. Prema tome, arsen se može odstraniti samo u prijelaznom obliku (kao As_2O_3). Pri najpovoljnijim uvjetima prženja može se odstraniti oko 30 % arsena.

4.4.2 Magnetizirajuće prženje

Magnetizacijskim prženjem prevode se oksidi željeza u magnetične oblike tj. magnetit (Fe_3O_4) ili maghemit ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$), što omogućuje obogaćivanje rude magnetnom separacijom. Nakon toga slijedi okrupnjavanje obogaćene rude postupkom sinteriranja ili peletiranja. Magnetit se dobiva redukcijom Fe_2O_3 ili oksidacijom FeO iznad $550\text{ }^\circ\text{C}$. Maghemit se dobiva oksidacijom Fe_3O_4 ispod $550\text{ }^\circ\text{C}$. Oksidacijom magnetita može se dobiti $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ (maghemit) koji je jako magnetičan ili $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ koji nije magnetičan. $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ je stabilan samo na temperaturama $< 400\text{ }^\circ\text{C}$, a iznad te temperature prelazi u nemagnetični $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Magnetizacijsko prženje primjenjuje se na siromašne rude željeza koje se zbog visokog udjela jalovine moraju obogatiti magnetnom separacijom. Prženjem hematita ili limonita u redukcijskoj atmosferi dobiva se Fe_3O_4 . Magnetizacijsko prženje siderita provodi se na temperaturi od 750 do $950\text{ }^\circ\text{C}$ u oksidacijskoj atmosferi i dobiva se Fe_3O_4 .

4.5 Okrupnjavanje ruda i koncentrata

Tijekom vađenja i pripreme rude, pored komadaste rude uvijek je prisutna određena količina sitne frakcije. Pored toga, proizvod pojedinih postupaka obogaćivanja je vrlo sitan koncentrat, često veličine zrna $< 0,1\text{ mm}$ [1]. Sitna ruda, koncentrat, te ostali nusprodukti iz proizvodnje sirovog željeza i čelika (kao što je visokopećna prašina, prašina iz konvertora, kovarina, pirit itd.) moraju se okrupniti prije ulaganja u visoku peć [2]. Veće količine sitne frakcije u zasipu dovode do niza problema u radu visoke peći: usporeno kretanje zasipa (mješavine) u peći, neravnomjerna raspodjela plina po presjeku peći, smanjena propusnost plinova kroz mješavinu, slabije iskorištenje kemijske i toplinske energije visokopećnog plina itd. [2]. U konačnici to rezultira smanjenjem produktivnosti peći i povećanjem potrošnje energije.

Za okrupnjavanje sitnih frakcija rude željeza ili koncentrata danas se najčešće upotrebljavaju dva postupka [1, 2]:

- sinteriranje (aglomeracija) – najčešće upotrebljava se za okrupnjavanje sitne rude granulacije od $0,1$ do 10 mm [6]. Proizvod se naziva sinter.
- peletiranje – najčešće se upotrebljava za okrupnjavanje koncentrata i prašina, granulacije $< 0,1\text{ mm}$ [7]. Proizvod se naziva pelet.

Navedeni postupci okrupnjavanja su toplinski procesi i odvijaju se na temperaturama početka taljenja rude, što omogućuje međusobno povezivanje zrna rude. Na tako visokim temperaturama odvijaju se i kemijske, strukturne i mineraloške promjene, te se poboljšavaju metalurška svojstva proizvoda.

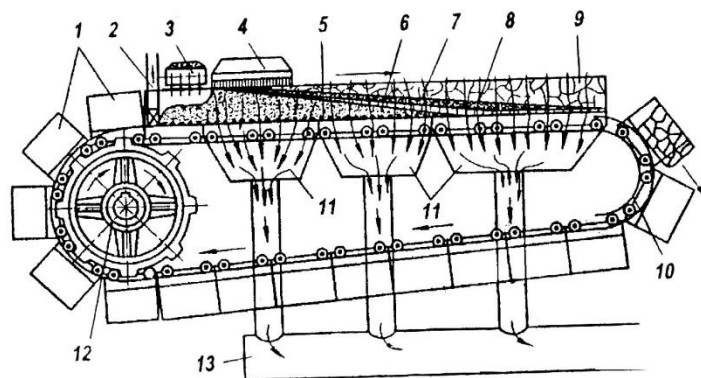
4.5.1 Sinteriranje

Proces sinteriranja počeo se upotrebljavati 1887. godine za prženje i okrupnjavanje sulfidnih ruda željeza [1, 2, 6]. U tom procesu zrak se propuhivao odozdo kroz sloj mješavine. Zbog određenih nedostataka tog procesa sinteriranje, 1906. uvedeno je sinteriranje sa prosisavanjem zraka. Sukladno tome, uređaji za sinteriranje razvijali su se u dva smjera [1, 2]:

- uređaji za sinteriranje prema Greenawaltu koji rade diskontinuirano, a sastoje se od tava sa rešetkastim dnom na kojem se odvija sinteriranje rude. Tijekom procesa, u kojem se zrak propuhuje kroz sitnozrnati materijal u tavi odozdo prema gore, dolazi do velikog zaprašivanja u postrojenju. Zbog toga i ostalih tehničkih nedostataka, ti uređaji danas se više ne upotrebljavaju za proizvodnju sintera,
- uređaji za sinteriranje prema Dwight-Lloydu koji rade kontinuirano, a sastoje se od niza članaka koji su međusobno povezani u beskonačnu traku u obliku korita sa rešetkastim dnom. U tom procesu zrak se prosisava kroz sloj sitnozrnatog materijala odozgo prema dolje. Pomoću usisnog ventilatora (ekshaustora) ostvaruje se vakuum (do 20 kPa) ispod rešetke. Sinteriranje se danas provodi samo na tim uređajima.

4.5.1.1 Sinteriranje na Dwight-Lloyd traci

Uređaj za sinteriranje prema Dwight-Lloydu (slika 4.1) predstavlja beskonačni lanac na kojem su pričvršćene posude za sinteriranje [1, 2, 8].



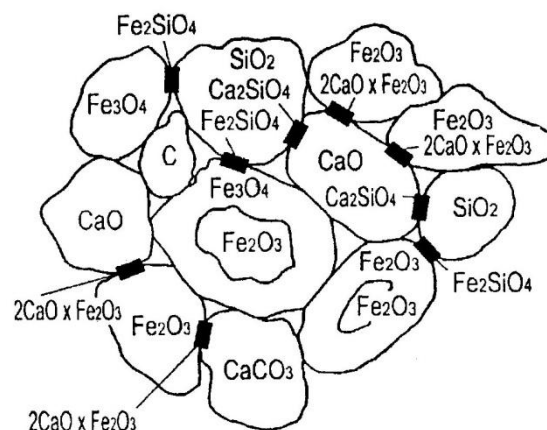
Slika 4.1. Shematski prikaz procesa sinteriranja na uređaju prema Dwight-Lloydu (1- posuda za sinteriranje (kolica), 2 - dodavač posteljice, 3 – dodavač mješavine za sinteriranje, 4 – uređaj za paljenje, 5 – posteljica, 6 – sirova mješavina, 7 – zona sušenja i zagrijavanja mješavine, 8 – zona izgaranja krutog goriva, 9 – zona gotovog sintera, 10 – pražnjenje uređaja za sinteriranje, 11 – vakuumske komore, 12 – pogonski zupčanik trake, 13 – sabirni plinovod [1])

Posude se pomiču po tračnicama na gornjem radnom dijelu uređaja pomoću pogonskog zupčanika trake. Na donjem dijelu uređaja posude su preokrenute i pomicu se pod djelovanjem vlastite težine po tračnicama koje su nagnute pod kutom od 2 do 3 °. Na čeličnom postolju sve posude koje se nalaze u nizu čine pokretnu rešetku ognjišta. Tijekom pomicanja po tračnicama u radnom prostoru, posude prolaze iznad vakuum komora koje su spojene na zajednički plinovod sa ventilatorom. Zbog specijalnog brtvljenja između posuda, najveći dio zraka tijekom kretanja posuda iznad vakuum komora prolazi kroz sloj mješavine za sinteriranje.

Pomoću specijalnih dodavača u posude se najprije nasipava posteljica (sinter granulacije 6 do 12 mm) da se spriječi propadanje mješavine za sinteriranje kroz dno posuda, koje je izvedeno u obliku rešetke sa odgovarajućim otvorima. Pored toga, posteljica štiti rešetku od djelovanja visokih temperatura i olakšava uklanjanje gotovog sintera sa rešetke nakon završetka sinteriranja [6].

Na posteljicu se nasipava prethodno pripremljena mješavina za sinteriranje u sloju debljine 300 do 600 mm. Mješavina se formira tako da se sitna ruda ili koncentrat, kruto gorivo, tj. usitnjeni koks ili antracit (koje daje toplinu potrebnu za odvijanje procesa sinteriranja), talitelji (vapnenac, vapno, dolomit), povratni sinter i eventualno drugi dodaci miješaju uz dodatak vode radi postizanja odgovarajuće vlažnosti koja omogućuje stvaranje sitnih grudica. Granulacija svih komponenti treba biti < 3 mm. Udio sitnog koksa ili antracita u mješavini iznosi 6 do 8 %, a ovisi o kvaliteti koksa i sastavu rudne mješavine. Ugljik iz koksa reagira s kisikom iz zraka pri čemu se oslobađa toplina potrebna za proces sinteriranja. Ako je dodatak koksa nedovoljan ne postižu se dovoljno visoke temperature tijekom sinteriranja. To rezultira nedovoljnom količinom tekuće faze koja međusobno povezuje čestice rude, što u konačnici daje nedovoljno čvrst sinter. Kod prevelike količine koksa dobije se velika količina tekuće faze, što u konačnici rezultira vrlo čvrstim sinterom koji se teško reducira i zahtjeva veću potrošnju koksa u visokoj peći. Talitelji se dodaju u mješavinu da bi se postigao odgovarajući bazicitet troske tijekom prerade sintera u visokoj peći. Pored toga, tijekom sinteriranja mješavine bez CaO, nastala tekuća faza koja povezuje čestice rude sastoji se od fajalita ($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ odnosno Fe_2SiO_4) koji se teško reducira. Ako je u mješavini prisutan CaO u dovoljnom udjelu, u tekućoj fazi pojavljuju se kalcijevi silikati i kalcijevi olivini ($\text{Ca}_x\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_4$, gdje se x kreće od 0 do 1,1), dok željezni oksidi ostaju u obliku Fe_2O_3 , Fe_3O_4 ili se Fe_2O_3 veže sa slobodnim CaO (tj. onim koji nije vezan sa SiO_2) pri čemu nastaju spojevi $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ i $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (kalcijevi feriti). Takav sastav tekuće faze (koja povezuje čestice rude) i oblik oksida željeza daje sinteru povoljnija reduktivna svojstva. Tijekom sinteriranja Fe_2O_3 nikada ne reagira sa SiO_2 , a Fe_3O_4 nikada ne reagira sa CaO. Ovisno o omjeru CaO/SiO₂ u sinteru, razlikuje se: kiseli sinter (CaO/SiO₂ < 0,5), bazični sinter (CaO/SiO₂ = 0,5 do 1), samotaljivi sinter (CaO/SiO₂ = 1,1 do 1,3) i visokobazični sinter (CaO/SiO₂ = 1,8 do 3). Mješavina se vlaži da bi se povećala njena propusnost za plinove.

Treba imati na umu da mješavina za sinteriranje ne sadrži lako topljive komponente. Međutim, kemijskim reakcijama između krutih faza nastaju novi spojevi (slika 4.2) koji imaju nižu temperaturu taljenja od pojedinačnih krutih komponenti. Temperatura taljenja magnetita (Fe_3O_4) iznosi 1597 °C, hematita (Fe_2O_3) 1565 °C, kvarca (SiO_2) 1713 °C, a CaO 2585 °C. S druge strane, spoj kao što je npr. fajalit ($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$) tali se na 1205 °C.



Slika 4.2. Shematski prikaz uzajamnog djelovanja komponenti mješavine za sinteriranje u krutoj fazi [1]

Mješavina se zapali pomoću odgovarajućeg uređaja s plinskim gorionikom i odmah započinje sinteriranje u zoni izgaranja koksa (krutog goriva). Paljenje mješavine mora biti brzo i ravnomjerno po čitavoj površini, jer o tome ovisi ravnomjernost sinteriranja. Od trenutka paljenja posude se nalaze iznad vakuum komora u kojima se održava tlak od 10 do 20 kPa. Zona izgaranja krutog goriva nalazi se na vrhu mješavine u posudi kada je posuda ispod uređaja za paljenje. Ispod zone izgaranja nalazi se zona predgrijavanja i sušenja mješavine, a ti procesi odvijaju se pomoću topline produkata izgaranja koji napuštaju zonu izgaranja. Nakon toga slijedi zona hladne sirove mješavine i na kraju posteljica. Tijekom pomicanja posude prema naprijed, zona izgaranja (čija debljina iznosi ~ 20 mm) polako se spušta kroz mješavinu prema posteljici, odnosno rešetci ognjišta i odvija se proces sinteriranja. Taj proces traje 10 do 20 min., što ovisi o visini sloja mješavine i brzini sinteriranja po visini mješavine. Iznad zone izgaranja nalazi se sloj gotovog sintera. Daljnji proces izgaranja goriva nakon potpaljivanja odvija se pomoću kisika iz zraka koji se pomoću ventilatora prisisava kroz mješavinu. Tijekom sinteriranja u zoni izgaranja dostižu se temperature od 1200 do 1400 °C. Temperatura u zoni izgaranja ne smije značajnije varirati tijekom njenog kretanja od vrha mješavine do posteljice, da ne dođe do pregrijavanja mješavine i stvaranja velike količine tekuće faze, što u konačnici rezultira vrlo čvrstim sinterom koji se teško reducira. U slojevima mješavine blizu posteljice postoji opasnost od pregrijavanja, jer osim topline dobivene izgaranjem koksa treba uzeti u obzir i visoku temperaturu odlazećih dimnih plinova. Da bi se to izbjeglo, u donjem sloju mješavine koji se prvi nasipava na posteljicu udio koksa je 20 - 30 % manji nego u ostatku mješavine (tzv. postupak sinteriranja dvoslojne mješavine). Kako se zona izgaranja približava posteljici, temperatura odlazećih dimnih plinova ispod ognjišta postepeno se povećava do određene granice. Nakon toga temperatura dimnih plinova počinje padati, što znači da je koks u mješavini gotovo u potpunosti izgorio. To je znak da je proces sinteriranja završen. Kada zona izgaranja goriva dođe do posteljice, posuda dolazi na zakrivljeni dio trake gdje se prevrće i prazni. Plinovi koje usisava ventilator odlaze na otprašivanje. Između ventilatora i dimnjaka nalazi se glavni zasun koji regulira rad ventilatora (tj. vakuum).

Gotov, vruć sinter odlazi u drobilicu gdje se drobi na granulaciju < 80 mm. Nakon toga vrući sinter se prosijava radi odvajanja čestica premale granulacije (< 5 mm). Odvojeni presitni sinter vraća se natrag u proces sinteriranja. Vrući sinter, čija prosječna temperatura iznosi 500 do 700 °C, nakon prosijavanja odlazi na hladnjak gdje se hladi zrakom koji se prisisava kroz njega na temperaturu < 100 °C. Poslije hlađenja sinter se ponovo prosijava radi odvajanja presitne frakcije i posteljice od dobrog sintera koji se otprema do visoke peći. Sinter granulacije > 12 mm otprema se prema visokoj peći, a sinter granulacije 6 do 12 mm upotrebljava se kao posteljica koja se nasipava na dno posuda u kojima se provodi sinteriranje. Sitna frakcija veličine < 6 mm vraća se natrag u proces sinteriranja, odnosno dodaje se u mješavinu za sinteriranje. Izvadak gotovog sintera iz mješavine obično nije veći od 70 do 80 %.

Tijekom procesa sinteriranja uklanjaju se sve isparljive komponente iz mješavine (CO₂, H₂O). U zoni izgaranja goriva, gdje se postižu najviše temperature, dolazi do površinskog taljenja pojedinih zrna rude i njihovog međusobnog povezivanja kada se nastala tekuća faza skrutne. Povezivanjem zrna rude pomoću tekuće faze dobiva se sinter koji nakon hlađenja ima komadast oblik i dobru čvrstoću. Kemijski sastav tekuće faze i visok stupanj oksidiranosti željeza daju sinteru posebna metalurška svojstva.

Razlaganje oksida željeza, te procesi oksidacije i redukcije značajniji su u procesu sinteriranja. Tijekom procesa sinteriranja uvijek dolazi do promjene količine kisika vezanog na željezo u mješavini. Npr. sinter dobiven procesom sinteriranja hematitne rude uvijek sadrži visok udio Fe₃O₄, a uz povećanu potrošnju koksa tijekom sinteriranja u sinteru se može dobiti i FeO te u maloj količini metalno željezo. Prisustvo FeO i metalnog željeza u sinteru ukazuje

da se tijekom sinteriranja odvija i proces redukcije. To znači da se sinteriranje ne može smatrati samo oksidacijskim ili samo redukcijским procesom. Sastav mješavine koja se sinterira određuje karakter procesa tijekom sinteriranja. Sinteriranje hematitne mješavine sa uobičajenom ili povećanom količinom koksa je redukcijским proces, što znači da u gotovom sinteru ima puno Fe_3O_4 , te određeni udio FeO i eventualno metanog željeza, a malo Fe_2O_3 . Sinteriranje magnetitne mješavine uz uobičajenu potrošnju koksa je oksidacijski proces, što znači da će sinter sadržavati Fe_2O_3 . Međutim, ako se proces sinteriranja magnetita odvija uz veliku potrošnju koksa, magnetit će se reducirati do FeO i metalnog željeza.

Tijekom procesa sinteriranja iz mješavine za sinteriranje može se ukloniti niz štetnih elemenata koji negativno utječu na kvalitetu sirovog željeza, a time i čelika koji se iz njega proizvodi. Da bi se u visokoj peći proizvelo sirovo željezo s niskim udjelom sumpora, tijekom procesa sinteriranja treba ukloniti gotovo sav sumpor iz mješavine za sinteriranje. Bez sinteriranja mnoge rude željeza s visokim udjelom sumpora uopće se ne bi mogle upotrijebiti za proizvodnju sirovog željeza. U rudama željeza sumpor se nalazi u obliku sulfida (npr. pirit FeS_2) i sulfata (npr. barit BaSO_4). Intenzivno uklanjanje sulfidnog sumpora iz mješavine za sinteriranje odvija se u zoni predgrijavanja mješavine i u zoni izgaranja krutog goriva (koksa) samo ako u plinskoj fazi ima dovoljno kisika. U optimalnim uvjetima može se ukloniti i do 99 % sulfidnog sumpora iz mješavine. Sumpor vezan u sulfate teže se uklanja, jer razlaganje sulfata zahtijeva visoke temperature, a time i veću potrošnju koksa tijekom sinteriranja. U procesu sinteriranja može se ukloniti od 60 do 80 % sulfatnog sumpora. Najteže se odsumporavaju mješavine koje istovremeno sadrže sulfate i sulfide. Povećanjem potrošnje koksa tijekom sinteriranja povećava se uklanjanje sumpora vezanog u sulfate. Međutim, povećanjem potrošnje koksa smanjuje se udio kisika u plinskoj fazi, što rezultira slabijim uklanjanjem sumpora vezanog u sulfide jer za taj proces treba oksidacijska atmosfera. To znači da se temperatura u sloju mora povisiti (da bi se mogao ukloniti sumpor iz sulfata) bez povećanja potrošnje koksa i sniženja udjela kisika u dimnom plinu (jer su to parametri potrebni za uklanjanje sumpora vezanog u sulfide). Takvi uvjeti mogu se ostvariti ako se u procesu sinteriranja upotrebljava predgrijani zrak, jer se u tom slučaju povećava temperatura u zoni izgaranja koksa bez povećanja količine koksa u mješavini. Pored toga isti efekt postiže se povećanjem visine sloja mješavine u posudi za sinteriranje (na 400 mm ili više), jer se na taj način produljuje put zraka kroz gotov sinter i na taj način se povećava stupanj predgrijavanja zraka prije no što uđe u zonu izgaranja goriva.

U visokoj peći arsen iz sintera u potpunosti prelazi u sirovo željezo. Obzirom da arsen pogoršava sva važnija fizikalno - kemijska svojstva čelika, poželjno je njegov udio smanjiti tijekom procesa sinteriranja. Tijekom uobičajenog procesa proizvodnje bazičnog sintera nije moguće uklanjanje arsena iz ruda željeza jer CaO sa arsenom stvara stabilne neisparljive spojeve. Međutim, dodatkom 2 do 5 % CaCl_2 u mješavinu za sinteriranje moguće je ukloniti do 60 % arsena tijekom procesa sinteriranja. U tom slučaju nastaje plinoviti spoj AsCl_3 koji prelazi u plinsku fazu kod vrlo niskih temperatura.

Prisutnost olova i cinka u rudi željeza (ili sinteru) negativno utječe na vatrostralnu oblogu visoke peći. Ti elementi vrlo lako se reduciraju u visokoj peći. Zbog veće gustoće, olovo se nakuplja u gnijezdu visoke peći ispod sloja sirovog željeza gdje se jako pregrijava. Obzirom da imali vrlo mali viskozitet, olovo ulazi u zatore (fuge) između vatrostralnih opeka i može ih podići jer ima veću gustoću od opeka. Na taj način ruši se vatrostralno obzid u gnijezdu visoke peći. Cink isparava na $907\text{ }^\circ\text{C}$. Nastale pare cinka prodiru u pore u opekama i zatore (fuge) između opeka. Oksidacijom cinka nastaje ZnO , što rezultira širenjem, odnosno rastom svake opeke i cijelog ziđa peći. Obzirom da visoka peć ima čelični plašt izvana, širenje vatrostralnog obzida peći je ograničeno. U konačnici može doći do pucanja plašta i ziđa peći. Dodatkom 2 do 3 % CaCl_2 u mješavinu za sinteriranje omogućuje da se tijekom procesa sinteriranja ukloni do 90 % olova i do 65 % cinka. Pored toga, moguće je i sniženje udjela

bakra u sinteiru za 45 %. Što se tiče fosfora, on u potpunosti prelazi iz mješavine za sinteriranje u sinter.

4.5.2 Peletiranje

Peletiranjem se okrupnjavaju praškaste ili sitnozrnate rude granulacije $< 0,1$ mm koje nisu pogodne za sinteriranje zbog slabe propusnosti plinova kroz mješavinu [1, 2, 7]. Dobiveni proizvod ima kuglast oblik promjera 2 do 20 mm i naziva se pelet.

Peletiranje obuhvaća dvije faze [1]:

- proizvodnju sirovih peleta okrupnjavanjem vlažne mješavine u uređajima koji se nazivaju peletizatori i
- povećanje čvrstoće peleta žarenjem ili bez žarenja radi skladištenja, transporta i odgovarajuće čvrstoće u visokoj peći.

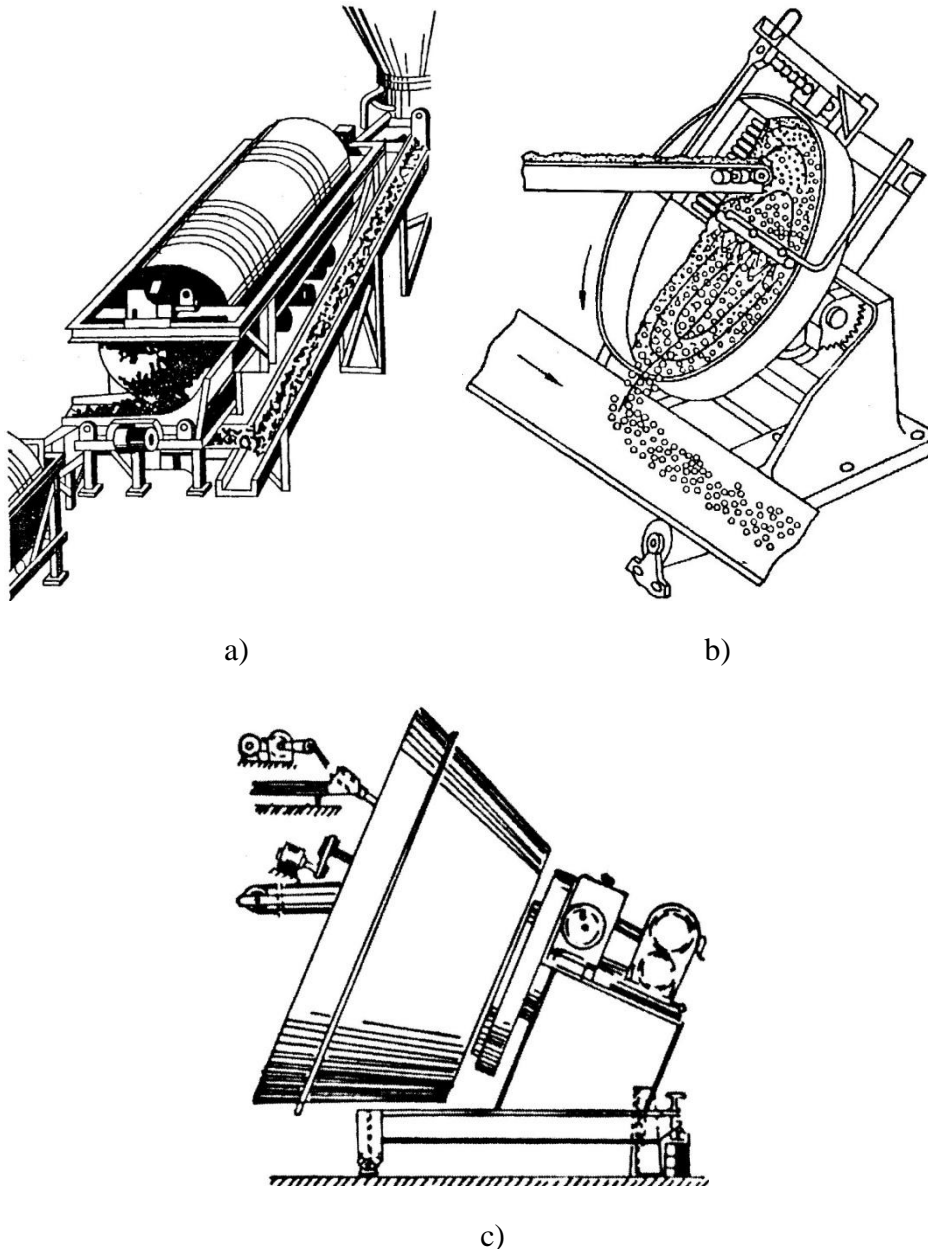
4.5.2.1 Proizvodnja sirovih peleta

Peleti nastaju rotiranjem rastresitog i optimalno navlaženog sitnozrnatog materijala u koji se dodaje mala količina veziva i talitelja [1, 2]. Optimalni udio vlage obično ovisi o svojstvima mješavine (tj. granulaciji mješavine, jalovini itd.). Ako je vlažnost mješavine nedovoljna, nastali peleti su krhki i lomljivi i lako se raspadaju na stijenkama uređaja za peletiranje. Velika vlažnost rezultira krupnim peletima slabe čvrstoće i nepravilnog oblika. Prema tome, čvrstoća peleta povećava se povećanjem udjela vlage do određene granice, a nakon toga daljnje povećanje udjela vode u mješavini rezultira padom čvrstoće. Veziva se dodaju radi povećanja čvrstoće sirovih peleta. Najčešće se upotrebljava bentonit (vrsta gline) u količini od 0,5 do 1 % ovisno o željenoj čvrstoći peleta. Bentonit je pogodno vezivo jer jako bubri pri kvašenju, ima veliku sposobnost vezivanja i postupno oslobađa vodu tijekom zagrijavanja čime se sprječava razaranje peleta tijekom žarenja. Pored bentonita, kao vezivo upotrebljava se vapno, dolomit, kalcijev hidroksid, magnezije klorid itd. Materijal rotira u uređaju za peletiranje koji je nagnut pod određenim kutom da bi svi peleti koji su dostigli određenu masu tijekom rotacije mogli izaći iz peletizatora.

Postoji nekoliko izvedbi uređaja za peletiranje: bubnjasti, tanjurasti i konusni (slika 4.3). Duljina bubnjastog uređaja za peletiranje (slika 4.3a) obično se kreće od 9 do 10 m, a promjer od 1,2 do 3,8 m. Bujanj se nalazi pod kutom od 2 do 8 °, što omogućuje da se materijal lagano kreće od mjesta gdje se usipava u bubanj do druge strane bubnja gdje peleti izlaze van. Broj okretaja bubnja obično iznosi od 6 do 15 °/min., a ovisi o fizikalnim i kemijskim svojstvima materijala koji se peletira te potrebnoj veličini gotovih peleta. Navlažena mješavina za peletiranje dodaje se u bubanj pomoću odgovarajućeg transportera. Voda za vlaženje mješavine prska se i u bubanj. Pored toga, u bubanj se ubacuju i dodatci (bentonit itd.) radi dobivanja potrebnih svojstava peleta. Drugi kraj bubnja, gdje izlaze sirovi peleti, izveden je u obliku sita, čime se onemogućuje razaranje peleta tijekom transporta iz bubnja. Veličina otvora sita ovisi o potrebnom promjeru sirovih peleta. Proizvedeni peleti se moraju prosijati. Peleti nedovoljne veličine i raspadnuti peleti vraćaju se ponovo u mješavinu i proces peletiranja.

Tanjurasti peletizatori (slika 4.3b) obično su promjera do 8 m, a postavljaju se pod kutom od 45 do 48 °. Brzina rotacije kreće se od 5 do 15 °/min. Navlažena mješavina dodaje

se na radnu površinu tanjurastog peletizatora. Mješavina i nastali peleti konstantno se prskaju vodom. Tijekom rotiranja tanjura mješavina se kružno kreće. Pri tome se čestice mješavine međusobno sljepljuju i postepeno nastaju peleti odgovarajuće veličine. Kada peleti dostignu određenu veličinu (10 do 20 mm) padaju na transporter preko povišenog ruba tanjura. Sitna frakcija nalazi se uz radnu površinu tanjura, a krupni peleti smještaju se po površini sloja. Sitni peleti i mješavina ne mogu preći preko stranice tanjura i ostaju na njegovoj površini dok ne dostignu odgovarajuću veličinu i oblik. To znači da tanjurasti peletizator omogućuje dobivanje peleta točno određene veličine, zbog čega nije potrebna ugradnja sita kao kod bubnjastog peletizatora. U konačnici to rezultira manjim povratom materijala u proces.



Slika 4.3. Uređaji za peletiranje: a) bubnjasti, b) tanjurasti, c) konusni [1, 2]

Novije rješenja za peletiranje predstavljaju konusni peletizatori (slika 4.3c), koji kombiniraju karakteristike rada tanjurastih i bubnjastih peletizatora. Međutim, upotreba im je još uvijek ograničena.

4.5.2.2 Očvršćivanje peleta

Sirovi peleti imaju malu čvrstoću i ne mogu se direktno upotrijebiti u visokoj peći jer bi došlo do njihovog drobljenja. Očvršćivanje peleta provodi se sušenjem, prženjem (žarenjem) ili hladnim očvršćivanjem [1, 2, 7]. Izbor postupka ovisi o potrebnoj čvrstoći peleta i ponašanju materijala na povišenim temperaturama.

Sušenje se rijetko primjenjuje za očvršćivanje peleta, jer se u većini slučajeva tim postupkom ne može postići dovoljna čvrstoća. Često je sušenje priprema faza za postupak očvršćivanja peleta prženjem.

Danas se žarenjem (prženjem) očvršćuje ~ 99 % proizvedenih peleta. Najprije se sušenjem na temperaturi od 50 do 475 °C odstranjuje voda iz sirovih peleta. Time se gube molekularne i kapilarne sile koje povezuju čestice u peletu. Vezivo u tom slučaju drži čestice u peletu na okupu. Nakon sušenja podiže se temperatura, zbog čega dolazi do očvršćivanja peleta prženjem. Peleti se prže u oksidacijskoj atmosferi, a maksimalna temperatura prženja kreće se od 1200 do 1300 °C i ne smije biti viša od temperature omekšavanja peleta. Kod dovoljno visoke temperature čestice unutar peleta srastaju zbog djelomičnog stvaranja kristalne strukture. Pored toga, od vezivnih komponenti u peletu (glina, vapno) na visokim temperaturama nastaje troska koja nakon hlađenja povezuje čestice u peletu. Ako su u mješavini ima sumpora u obliku sulfida ili sulfata, ti se spojevi mogu ukloniti tijekom prženja.

Prženje se može provesti u jamskim pećima. Bolji rezultati postižu se primjenom traka za prženje ili postrojenja koje se sastoji od rotacijske peći, trake i hladnjaka. Uređaji za sinteriranje u obliku trake mogu se prilagoditi za prženje peleta. U tom se slučaju temperatura potrebna za prženje dobiva izgaranjem plinovitih ili tekućih goriva. Na postrojenju za prženje peleta koje se sastoji od rotacijske peći i trake peleti se suše i zagrijavaju na traci pomoću otpadnih dimnih plinova iz rotacijske peći gdje se provodi prženje, a koristi se plinovito ili tekuće gorivo. Zrak za izgaranje goriva u rotacijskoj peći predgrijava se tijekom hlađenja peleta na hladnjaku.

Prženjem se mogu proizvesti i metalizirani peleti. U tim peletima mješavina koja čini pelet reducira se do metala, dakle prije nego se peleti upotrijebe u procesu proizvodnje sirovog željeza. Na taj način se povećava produktivnost visoke peći i smanjuje potrošnja koksa. Peleti s visokim stupnjem metalizacije upotrebljavaju se u direktnim postupcima proizvodnje čelika iz ruda željeza, bez upotrebe visoke peći. Redukcija se provodi u jamskim ili rotacijskim pećima na temperaturi od 1000 do 1200 °C, a upotrebljavaju se jeftina i lako dostupna redukcijska sredstva, npr. različite vrste ugljena. Tako kruto redukcijsko sredstvo može biti već prije dodano u sirove pelete.

Hladno očvršćivanje peleta zahtijeva dodatak određenih veziva u mješavinu za peletiranje, a najčešće je to cement ili vapno. Obzirom da se u mješavinu za peletiranje dodaje visok udio cementa (10 do 15 %), ovaj postupak očvršćivanja peleta pogodan je samo za bogate koncentrate željeza.

4.5.2.3 Svojstva peleta

Da bi se peleti mogli primijeniti za proizvodnju sirovog željeza u visokoj peći moraju imati određena svojstva [1, 2]:

- povoljan granulometrijski sastav radi postizanja odgovarajuće propusnosti za plinove u visokoj peći. To znači da udio peleta promjera od 10 do 16 mm treba biti > 80 %, a udio čestica < 5 mm treba biti < 5 %,

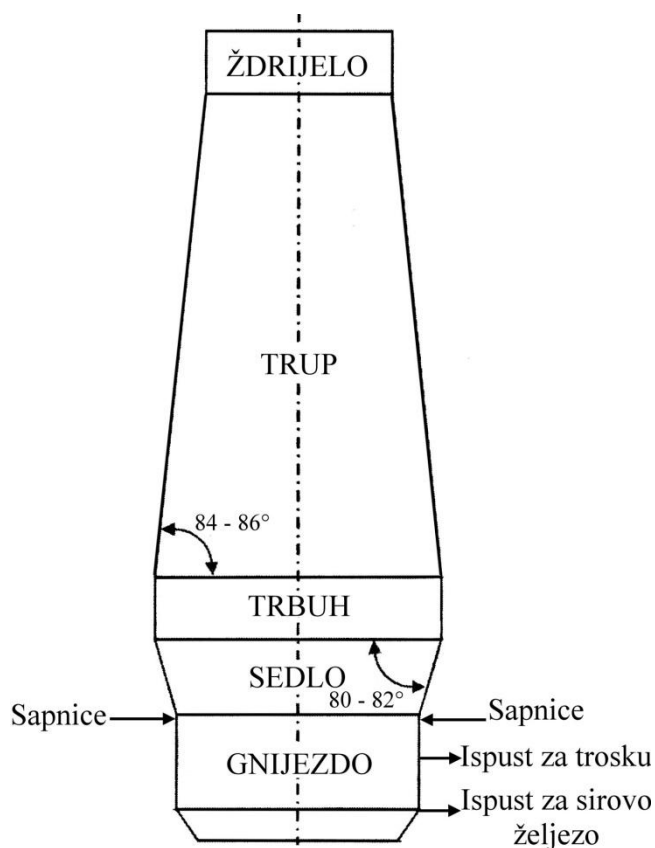
- ujednačen kemijski sastav – udio željeza u granicama $\pm 0,3$ %, udio SiO_2 u granicama $\pm 0,2$ %,
- visoku čvrstoću da bi se spriječilo drobljenje (pelet treba izdržati opterećenje od min. 2000 N),
- odgovarajuću sposobnost redukcije, koja ovisi o vrsti koncentrata koji se peletira, te veličini i poroznosti peleta, a direktno utječe na potrošnju koksa u visokoj peći,
- optimalnu poroznost – 25 do 30 %,
- odgovarajuću temperaturu početka omekšavanja i temperaturni interval u kojem se odvija omekšavanje. Za preradu u visokoj peći najprikladniji su peleti koji počinju omekšavati na temperaturi > 1000 °C, a omekšavanje se odvija u uskom temperaturnom intervalu,
- što manje povećanje volumena tijekom redukcije - ne bi smjelo biti > 20 %.

5. PROIZVODNJA SIROVOG ŽELJEZA U VISOKOJ PEĆI

Visoka peć (engl. *blast furnace*; njem. *hochofen*) je najčešće upotrebljavani agregat za proizvodnju sirovog željeza. Svjetska proizvodnja sirovog željeza pomoću visoke peći u 2012. godini iznosila je 1,1 milijardi t [9]. Pet najvećih proizvođača sirovog željeza u 2012. godini su: Kina, Japan, Rusija, Indija i Južna Koreja [9]. Prve visoke peći u Europi datiraju između XIII. i XIV. stoljeća [1]. Englez Abraham Darby 1735. godine otkrio je koks, što predstavlja značajni napredak u procesu proizvodnje sirovog željeza pomoću visoke peći. Zamjena do tada primjenjivanog drvenog ugljena koksom omogućila je daljnje povećanje veličine i kapaciteta visokih peći. Danas se grade visoke peći volumena od 4000 do 5500 Nm³ sa dnevnom proizvodnjom od 8000 do 12000 t sirovog željeza [2]. Visina takvih peći kreće se oko 30 m [5].

5.1 Profil i volumen visoke peći

Pod profilom visoke peći podrazumijeva se okomiti presjek njenog unutarnjeg oblika i radnog prostora (volumena) u kojem se odvija proces proizvodnje sirovog željeza [2]. Volumen peći predstavlja volumen radnog prostora koji je određen dimenzijama profila. Profil i volumen visoke peći sastoje se od 5 dijelova: gnijezda (ili pećice), sedla, trbuha, trupa (ili šahta) i ždrijela (slika 5.1).



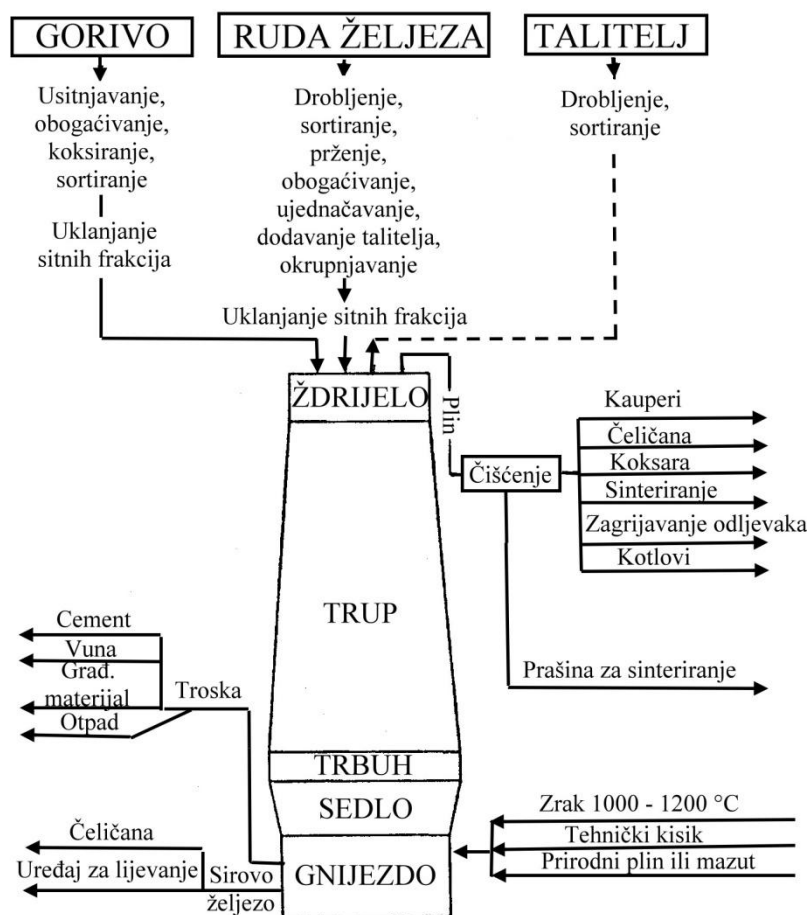
Slika 5.1. Profil visoke peći

U gnijezdu se na određenoj visini od dna nalazi otvor (otvori) za ispušt sirovog željeza. Obično se broj otvora za ispušt sirovog željeza kreće od 1 do 4, što ovisi o veličini peći [2]. Iznad otvora za ispušt sirovog željeza nalaze se 1 do 2 otvora za ispušt troske [2]. Sapnice kroz koje se upuhuje predgrijani zrak u peć potreban za izgaranje koksa nalaze se iznad otvora za ispušt troske.

Na osnovi iskustva utvrđeni su optimalni odnosi pojedinih dimenzija profila koji omogućuju najpovoljniju raspodjelu zasipa i protoka plina u peći. To u konačnici omogućuje postizanje optimalnim uvjeta proizvodnje. Visoka peć je kružnog oblika na horizontalnom presjeku.

5.2 Tijek procesa proizvodnje sirovog željeza u visokoj peći

U visokoj peći proizvodi se sirovo željezo iz ruda željeza (slika 5.2). Osnovne sirovine za visoku peć su rude željeza, gorivo (koks) i talitelji.



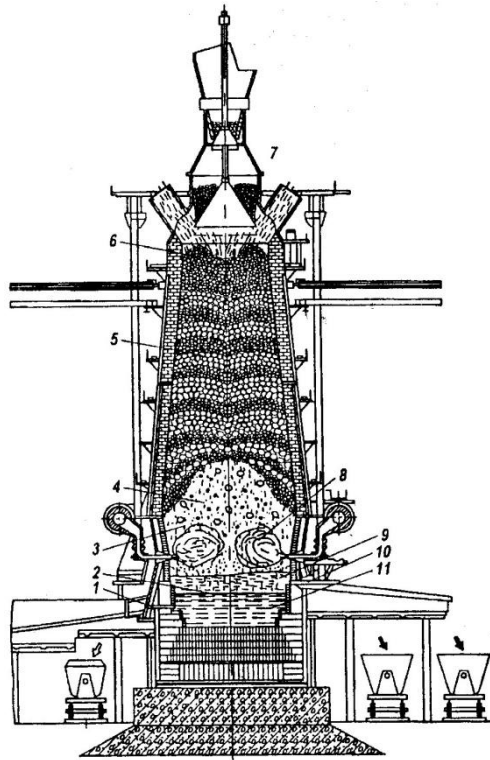
Slika 5.2. Shematski prikaz procesa proizvodnje sirovog željeza u visokoj peći [1]

Bogata ruda željeza odgovarajuće veličine komada ubacuje se direktno u peć. Ako su komadi rude preveliki, prije ulaganja u peć mora se provesti drobljenje. Siromašne rude željeza prije upotrebe moraju se obogaćivati da bi se povećao udio željeza. Sitne rude željeza okrupnjavaju se sinteriranjem ili peletiranjem da bi se osigurala ravnomjerna propusnost reduktivnih plinova kroz mješavinu u peći.

Izgaranjem koksa dobiva se energija potrebna za odvijanje procesa proizvodnje sirovog željeza u visokoj peći. Osim toga, iz koksa dolazi ugljik potreban za redukciju, tj. vezivanje kisika iz oksida željeza u rudi pri čemu se oslobađa elementarno željezo [1]. Dobiveno željezo otapa u sebi ugljik i prelazi u sirovo željezo. Obzirom da u rudama željeza mogu biti prisutni i oksidi drugih elemenata osim željeza, npr. mangana i silicija, oni se također djelomično reduciraju tijekom procesa i prelaze u sirovo željezo. Koks mora izdržati pritisak stupa mješavine iznad sebe (djeluje kao nosač zasipa), te omogućiti i olakšati prolaz redukcijskih plinova kroz mješavinu.

Talitelji snižavaju temperaturu taljenja jalovine iz rude i pepela iz koksa, te ih prevode u trosku. Obzirom da rude željeza najčešće sadrže kiselu jalovinu (koja ima visok udio SiO_2), kao talitelji upotrebljavaju se vapnenac (CaCO_3) i dolomit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), tj. bazični materijali koji sadrže CaO i MgO .

Navedene sirovine za proizvodnju sirovog željeza, u točno proračunatim odnosima, ulažu se u ždrijelo visoke peći pomoću zasipnog uređaja (slika 5.3). Naizmjenično se dodaju slojevi koksa, rude ili sintera, peleta i talitelja.



Slika 5.3. Okomiti presjek visoke peći: 1- otvor za ispust sirovog željeza, 2 – gnijezdo, 3 – sedlo, 4 – trbuh, 5 – trup, 6 – ždrijelo, 7- uređaj za ulaganje zasipa (zasipni uređaj), 8 – zona izgaranja koksa, 9 – sloj troske, 10 – otvor za ispust troske, 11 – sloj sirovog željeza [1]

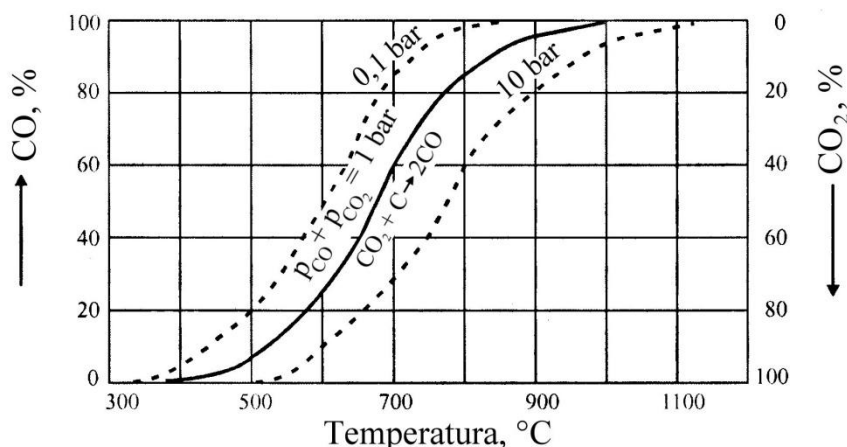
Pomoću sapnica upuhuje se zrak u gnijezdo visoke peći potreban za izgaranje koksa. Da bi se smanjila potrošnja koksa i povećala produktivnost peći, zrak se predgrijava na ~ 1200 °C, a može se obogatiti kisikom [1]. Na taj se način smanjuje količina dušika upuhanog u peć. Dušik je nepovoljan jer ne sudjeluje u odvijanju reakcija u procesu proizvodnje sirovog željeza, a iznosi toplinu iz visoke peći. Daljnja ušteda koksa postiže se upuhivanjem ostalih goriva, kao što su prirodni plin, mazut ili ugljena prašina, preko sapnica u visoku peć.

Kisik iz zraka u zoni izgaranja ispred sapnica reagira s užarenim koksom, koji je praktički nepromijenjen došao u to područje, i nastaje CO_2 i CO :



Potpuno izgaranje ugljika iz koksa odvija se ako je prisutna dovoljna koncentracija kisika, odnosno kod dovoljnog parcijalnog tlaka kisika (p_{O_2}). Kod nedovoljne količine kisika odvija se nepotpuno izgaranje ugljika iz koksa. U oba slučaja reakcija je egzotermna, odnosno oslobađa se toplina, s tim da se veća količina topline dobiva potpunim izgaranjem ugljika iz koksa u CO_2 .

Međutim, u prisustvu krutog ugljika CO_2 je praktički postojan samo na temperaturama $< 300 \text{ }^\circ\text{C}$, kada CO nije postojan (slika 5.4) [2, 3]. Iznad $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ CO_2 više nije postojan i sav prelazi u CO (slika 5.4) [2, 3].



Slika 5.4. Ravnotežna ovisnost reakcije $CO_2 + C_k \rightarrow 2CO$ o temperaturi i tlaku [2]

Obzirom da u zoni izgaranja vladaju vrlo visoke temperature i da je prisutan kruti ugljik, nastali CO_2 je nestabilan i prelazi u CO prema sljedećoj reakciji [2, 3, 8]:



Reakcija (5.3) je potpuno reverzibilna u temperaturnom području od 300 do $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, što znači da u plinu može biti CO i CO_2 . Povećanjem temperature reakcija (5.3) odvija se u desno i izrazito je endotermna, a naziva se Boudourdovom reakcijom ili reakcijom plinifikacije ugljika [2, 3, 8]. Intenzivnije se počinje odvijati već na temperaturi $> 600 \text{ }^\circ\text{C}$, a sa povećanjem temperature $> 800 \text{ }^\circ\text{C}$ brzina reakcije naglo raste sve do $1300 \text{ }^\circ\text{C}$, nakon čega se daljnje povećanje brzine odvija sporije.

Kod nižih temperatura reakcija (5.3) može se odvijati u suprotnom smjeru i tada je egzotermna, a naziva se Bellovom reakcijom. Tom reakcijom nastaje elementarni ugljik koji se nakuplja u porama i dovodi do rušenja vatrostalne obloge peći, te do usitnjavanja rude [2, 8]. Pored toga, na osnovi Bellove reakcije odvija se naugljčenje željeza već u krutom stanju. Zbog kinetičkih ograničenja Bellova reakcija odvija se samo u manjem opsegu u visokoj peći.

Prema tome, plin koji napušta zonu izgaranja sastoji se samo od CO (39 do 41 %), dušika (58 do 60 %) i manjeg udjela vodika (1,5 do 2,5 %), koji nastaje razlaganjem vodene pare ili ugljikovodika iz pomoćnih goriva (npr. zemnog plina) [1]. Navedeni plin, čija temperatura iznosi od 1800 do $2000 \text{ }^\circ\text{C}$, kreće se prema gore kroz peć brzinom od 10 do 15 m/s i predaje svoju toplinu mješavini (zasipu) [1 - 3]. Zbog toga temperatura plina postepeno opada. Plin zbog velike brzine kretanja napušta peć za ~ 3 do 5 s [2]. Cjelokupan zasip u peći

postepeno se spušta prema dolje zbog taljenja komponenti zasipa, izgaranja koksa ispred sapnica, te ispuštanja tekućeg sirovog željeza i troske iz peći. Istovremeno se dodaju nove komponente zasipa na vrhu peći, da bi se peć održala punom. Prema tome, zasip se kreće suprotno od kretanja plinova kroz peć. Vrijeme zadržavanja koksa u peći iznosi 5 do 8 h, a rudnih komponenti 3,5 do 4,5 h [2, 3]. Rudne komponente se brže spuštaju zbog bržeg kretanja sitne granulacije rudnog dijela između krupnijih komada koksa i zbog prijelaza rudnog dijela zasipa u tekuće stanje u donjoj trećini visine peći.

CO iz plina veže kisik iz oksida željeza (tj. reducira ih) i uglavnom prelazi u CO₂. Udio CO₂ u plinu koji izlazi iz visoke peći kreće se od 14 do 20 % [1]. Udio CO i H₂ u izlaznom plinu iz visoke peći, tj. visokopećnom plinu manji je nego u plinu koji je napustio zonu izgaranja. Temperatura plina na izlazu iz visoke peći kreće se od 180 do 400 °C.

Osim CO, kao redukcijsko sredstvo, tj. reducens djeluje vodik i kruti ugljik iz koksa. Tijekom redukcije sa CO, H₂ i C viši oksidi željeza na odgovarajućim temperaturama prelaze najprije u niže okside željeza, a potom u metalno željezo prema sljedećem nizu: Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → (FeO) → Fe_{met}. Redukcija sa CO i H₂ naziva se indirektnom redukcijom i moguća je samo na temperaturama do 1000 °C, jer nastali CO₂ nije postojan na temperaturama iznad 1000 °C u prisutnosti krutog ugljika. Redukcija sa krutim ugljikom naziva se direktnom redukcijom i odvija se na temperaturama iznad 1000 °C. Nastalo metalno željezo postepeno se naugljičuje, zbog čega mu se snižava temperatura taljenja.

Na temperaturama od 1000 do 1100 °C proces redukcije željeza uglavnom se završava [1]. Nakon toga na višim temperaturama započinje redukcija ostalih elemenata iz oksida, koji se teže reduciraju od željeza, kao što su SiO₂ i MnO. Zbog veće stabilnosti CaO i Al₂O₃ se ne reduciraju u visokoj peći. U konačnici, dobiveno sirovo željezo pored ugljika sadrži određeni udio silicija, mangana, sumpora i fosfora i sakuplja se u gnijezdu visoke peći. Temperatura taljenja sirovog željeza kreće se od 1130 do 1150 °C. Troska se također sakuplja u gnijezdu peći, ali iznad sloja tekućeg sirovog željeza zbog manje specifične težine.

U srednjem dijelu trupa visoke peći započinju reakcije između krutih faza, prije svega redukcijom nastalog FeO i SiO₂ pri čemu nastaje niskotaljivi spoj 2FeO·SiO₂ koji se naziva fajalit. Krećući se prema dolje, zbog viših temperatura, fajalit u truhu peći sve više otapa CaO, MgO i Al₂O₃ koji zamjenjuju FeO u troski, zbog čega troska postaje viskozija (gušća) [1]. To otežava dotok redukcijskih plinova do oksida željeza i mangana u rudi. Formirana viskozna troska postepeno dolazi u zonu izgaranja gdje su prisutne još više temperature. U tom području troska reagira s pepelom iz izgorjelog koksa, zbog čega se smanjuje njena viskoznost. Nakon toga troska se spušta u gnijezdo visoke peći gdje se smješta iznad sloja tekućeg sirovog željeza i štiti ga od oksidacije. Tijekom prolaza kroz sloj troske kapljice tekućeg sirovog željeza reagiraju sa CaO iz troske, što rezultira značajnijim uklanjanjem sumpora iz sirovog željeza. Nastali CaS ostaje u troski i ispušta se sa troskom iz visoke peći.

U visokoj peći nije moguće ukloniti fosfor iz sirovog željeza jer vladaju redukcijski uvjeti. Za uklanjanje fosfora potrebna je oksidacijska atmosfera da bi se formirao spoj P₂O₅ koji se potom veže sa CaO i prelazi u trosku.

Sirovo željezo ispušta se iz gnijezda visoke peći 8 do 14 puta dnevno. Bijelo sirovo željezo transportira se u čeličanu gdje se prerađuje u čelik, a sivo sirovo željezo odlazi u ljevaonice za lijevanje metalnih odljevaka. Temperatura sirovog željeza koje se ispušta iz gnijezda visoke peći kreće se od 1360 do 1450 °C. Broj otvora za ispuštanje sirovog željeza iz peći ovisi o kapacitetu peći i njoj konstrukciji.

Suvremene visoke peći obično imaju dva otvora za ispuštanje troske, dok peći starije konstrukcije imaju jedan otvor. Otvori za ispuštanje troske obično se nalaze 1,5 m iznad otvora za ispuštanje sirovog željeza i pomaknuti su za 45° u odnosu na otvor za ispuštanje sirovog željeza ili za 90° ako je samo jedan otvor za ispuštanje troske [10]. Troska koja se ispušta iz visoke peći uglavnom se granulira. Upotrebljava se za proizvodnju cementa,

građevinskih ploča i blokova, vune i nasipavanje terena. Temperatura troske koja se ispušta iz gnijezda visoke obično se kreće od ~ 1400 do 1450 °C.

Visokopećni plin, odnosno plin koji izlazi iz visoke peći nakon pročišćavanja upotrebljava se kao gorivo u kauperima visoke peći gdje se predgrijava zrak koji se upuhuje u visoku peć, te u ostalim postrojenjima (npr. u koksnim baterijama). Tijekom prolaska kroz kauper pročišćeni visokopećni plin predaje svoju toplinu opekama kaupera koje se zbog toga zagrijavaju. Nakon toga kroz kauper se propušta zrak koji oduzima toplinu od zagrijanih opeka i na taj se način predgrijava. Predgrijani zrak upuhuje se u visoku peć kroz sapnice radi izgaranja koksa. Prašina nastala počišćivanjem plina iz visoke peći vraća se na sinteriranje.

5.3 Isparavanje vlage, razlaganje hidrata i karbonata

5.3.1 Isparavanje vlage i razlaganje hidrata

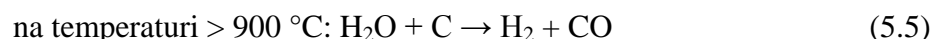
Sve komponente zasipa, osim vrućeg sintera, sadrže određeni udio vlage. Vлага može biti prisutna u dva oblika [2, 3]:

- kao higroskopna vlaga, odnosno vlaga koja je fizički vezana za komponente zasipa, a čiji se udio u komponentama zasipa kreće od 1 do 6 %,
- kao kristalna (kemijski vezana) vlaga, čiji udio ovisi o vrsti i količini limonita i glinastih komponenti. U čistom limonitu udio kristalne vlage može iznositi od 8 do 15 %. Spojevi koji sadrže kristalnu vlagu nazivaju se hidrati.

Higroskopna vlaga isparava već u uređaju za zasipavanje peći ili u najvišim dijelovima peći (slika 5.5). U potpunosti se ukloni kada se zasip zagrije do 110 °C. Visokopećni plin daje toplinu potrebnu za isparavanje higroskopne vlage, tako da nema dodatne potrošnje koksa.

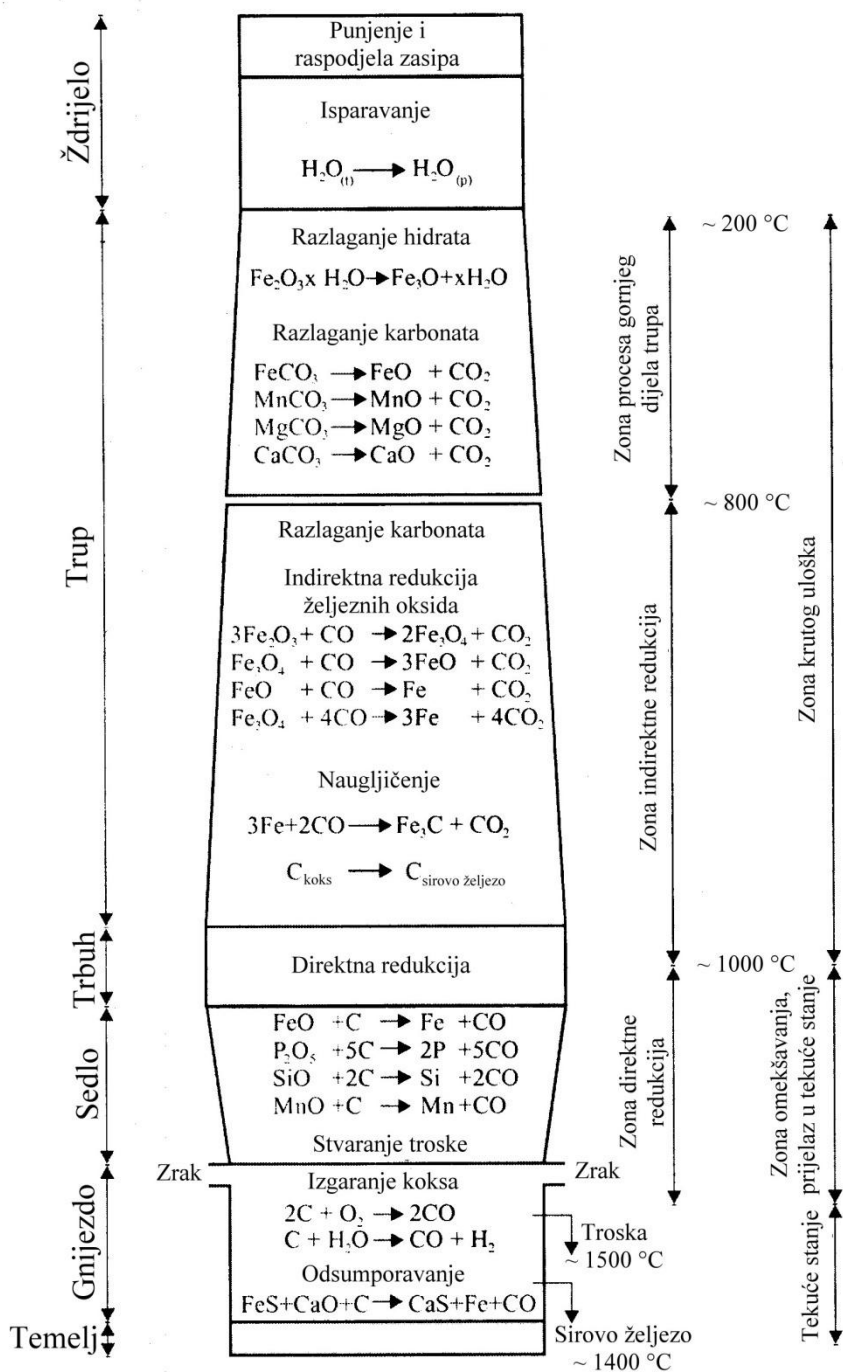
Kristalna, odnosno kemijski vezana vlaga u komponentama zasipa isparava na višim temperaturama, što znači u nešto nižim dijelovima visoke peći (slika 5.5). Razlaganje limonita $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ započinje na 200 do 230 °C, a završava na 500 do 570 °C, što ovisi o vrsti limonita i veličini komada [2, 3]. Razlaganje kaolina $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ započinje kod temperature od ~ 400 °C, a potpuno se završava tek na temperaturama od 800 do 900 °C. Razlaganje manganita $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ odvija se u intervalu od 300 do 400 °C. Budući da su za uklanjanje kristalne vlage potrebne više temperature, može doći do povećanja potrošnje koksa.

Na temperaturama na kojima se razlažu hidrati nastala vodena para može reagirati sa ugljikom iz koksa:



Reakcije (5.4) i (5.5) su endotermne. Pred toga, troši se i ugljik iz koksa. Zbog toga treba računati da se 20 do 30 % od ukupne količine kristalne vlage u zasipu uvijek reducira sa ugljikom [2, 3]. To znači da se s povećanjem udjela hidrata u zasipu (tj. kristalne vlage) može očekivati povećanje potrošnje koksa. Međutim, treba uzeti u obzir da navedenim reakcijama

nastaju H_2 i CO koji su reducenci, što znači da se u određenoj mjeri povećava reduksijska sposobnost plina i brzina redukcije oksida željeza [2].



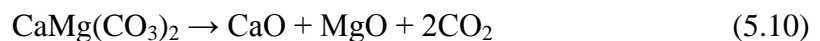
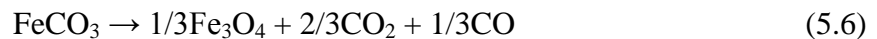
Slika 5.5. Shematski prikaz najznačajnijih procesa i kemijskih reakcija po visini visoke peći i temperaturnim zonama [2]

Teorijski gledano, na temperaturama od 450 do 550 °C moguća je reakcija (tj. redukcija) vodene pare sa CO iz visokopećnog plina pri čemu nastaje CO_2 ($H_2O + CO \rightarrow H_2 + CO_2$). Međutim, u trupu visoke peći gdje bi se ta reakcija eventualno mogla odvijati zbog odgovarajućih temperatura, zbog visokog udjela CO_2 u plinu ona praktički nije moguća. Zbog toga se redukcija vodene pare u visokoj peći odvija samo prema reakcijama (5.4) i (5.5) ovisno o temperaturi.

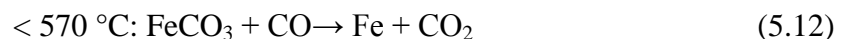
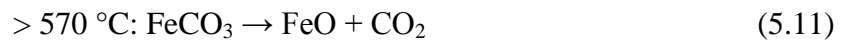
Reakcija (5.5) zbog endotermnog karaktera upotrebljava se za podešavanje temperature u gnijezdu visoke peći. Injektiranjem veće ili manje količine vodene pare sa zrakom regulira se temperatura izgaranja koksa ispred sapnica i istovremeno se mijenja udio H₂ u redukcijskom plinu. Na visokim temperaturama (> 810 °C) H₂ ima veću pokretljivost i redukcijsku sposobnost od CO [2].

5.3.2 Razlaganje karbonata

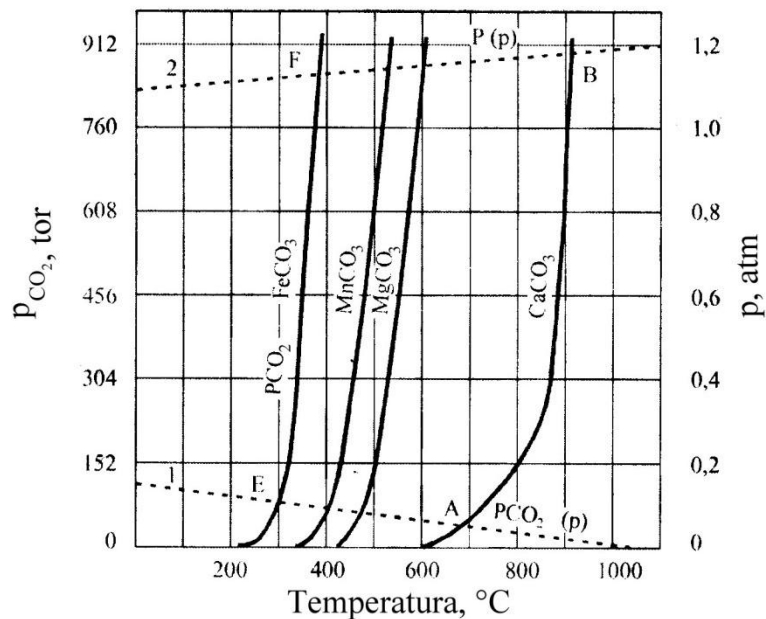
Daljnijim kretanjem zasipa prema dolje kroz visoku peć povećava se njegova temperatura, odnosno dostižu se uvjeti potrebni za razlaganje karbonata. Karbonati dolaze u visoku peć kao komponente rudnog (npr. FeCO₃) ili jalovinskog zasipa ili kao talitelji za formiranje troske (npr. CaCO₃, CaCO₃·MgCO₃) [2, 3]. Reakcije razlaganja karbonata su endotermne:



U visokoj peći gdje je FeO postojan iznad 570 °C i prisutna je visoka koncentracija CO u plinu, razlaganje FeCO₃ može se odvijati i prema sljedećim reakcijama:



Uvjeti potrebni za razlaganje pojedinih karbonata u visokoj peći mogu se odrediti iz dijagrama na slici 5.6. Razlaganje (disocijacija) karbonata moguća je tek kada tlak CO₂ koji je nastao razlaganjem karbonata ($p_{\text{CO}_2(\text{MeCO}_3)}$) premaši vrijednost parcijalnog tlaka CO₂ u visokopećnom plinu, tj. plinskoj fazi ($p_{\text{CO}_2(\text{p})}$) [2, 3]. Iz dijagrama na slici 5.6 može se zaključiti da razlaganje CaCO₃ (vapnenca) može započeti tek na 680 °C (točka A), a disocijacija FeCO₃ (siderita) na 300 °C (točka E). Na tim temperaturama brzina razlaganja vapnenca, odnosno siderita je vrlo mala, jer se odstranjivanje nastalog CO₂ iz unutrašnjosti prema površini komada karbonata odvija difuzijom, a difuzija je spora na niskim temperaturama. Sa daljnjim povećanjem temperature povećava se brzina razlaganja karbonata, jer se povećava tlak nastalog CO₂ u unutrašnjosti komada (slika 5.6) i stvaraju se povoljniji uvjeti za njegovu difuziju prema površini komada. Brzo odvođenje CO₂ nastalog razlaganjem karbonata iz unutrašnjosti komada moguće je tek kada tlak CO₂ premaši tlak plina u peći (tj. liniju 2 na slici 5.6). Tada započinje intenzivno razlaganje karbonata.



Slika 5.6. Utjecaj temperature na tlak CO₂ nastalog razlaganjem karbonata ($p_{\text{CO}_2(\text{MeCO}_3)}$)
(1- parcijalni tlak CO₂ u plinskoj fazi ($p_{\text{CO}_2(p)}$), 2 - tlak plinske faze u peći ($p_{(p)}$)) [2]

Iz prethodne analize očito je da veličina komada karbonata utječe na brzinu njihovog razlaganja. Kod iste temperature, stupanj razlaganja nekog karbonata bit će manji što je veća njegova granulacija.

Svi karbonati slabo provode toplinu. Prema tome, da bi se u sredini komada vapnenca postigla temperatura od 925 °C potrebna za intenzivno uklanjanje nastalog CO₂ iz unutrašnjosti prema površini komada, tj. za intenzivno razlaganje karbonata, površina komada mora imati višu temperaturu. Ako je promjer komada vapnenca 50 mm, temperatura površine mora iznositi ~ 975 °C, dok kod promjera od 150 mm površina komada vapnenca mora se zagrijati na čak 1050 do 1100 °C [2, 3]. Iznad 1000 °C u prisustvu krutog ugljika CO₂ nije postojan, odnosno reagira sa krutim ugljikom prema Boudouardovoj reakciji pri čemu nastaje CO (redukcija CO₂ do CO). Navedena reakcija je izrazito endotermna, a počinje se intenzivnije odvijati već na temperaturama > 600 °C. Zbog toga će se u visokoj peći reducirati 65 do 75 % CO₂ nastalog razlaganjem vapnenca, a 25 do 35 % CO₂ odlazi sa visokopećnim plinom.

Očito je da prisustvo karbonata, posebno vapnenca koji je temperaturno najstabilniji, rezultira povećanjem potrošnje koksa u visokoj peći. Za razlaganje vapnenca u visokoj peći potrebno je ~ 1000 kg koksa za 1000 kg CO₂. Zbog toga se u suvremenoj metalurgiji željeza vapnenac ne dodaje direktno u visoku peć, već u mješavinu za sinteriranje gdje se za razlaganje karbonata upotrebljavaju jeftinija goriva i ostvaruje potpuno izgaranje ugljika do CO₂ (veći doprinos topline). Za svakih 1000 kg vapnenca dodanog u mješavinu za sinteriranje umjesto u zasip visoke peći, ostvaruje se ušteda od 300 do 350 kg koksa [2, 3].

5.4 Redukcija oksida

Procesom redukcije kisik sa metalnog oksida (MeO), koji se reducira, prelazi na redukcijsko sredstvo tj. reducens (R) koji se oksidira, a kao produkti dobivaju se reducirani metal (Me) i oksid reducensa [2, 3]:

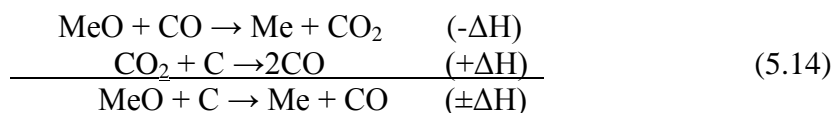


Da bi se proces redukcije mogao odvijati, kod određene temperature reducens mora imati veći afinitet prema kisiku od metala koji se reducira iz oksida. Proces redukcije može biti egzoterman ili endoterman.

U visokoj peći reducensi su CO, H₂, i C iz goriva. Izgaranjem ugljika iz goriva (koksa) dobiva se CO. Vodik potječe iz ugljikovodika koji se kao dodatno gorivo upuhuju u peć radi intenzifikacije procesa. Pored toga može nastati reakcijom vodene pare sa ugljikom (reakcije 5.4 i 5.5). Ovisno o reducensu, razlikuje se indirektna i direktna redukcija.

Indirektna (posredna) redukcija provodi se pomoću CO ili H₂. Produkti indirektno redukcije su reducirani metal ili niži oksid metala (s manje kisika od polaznog oksida), te plin CO₂ ili H₂O. Odvija se na temperaturama do 1000 °C, jer iznad te temperature CO₂ nije postojan u prisutnosti krutog ugljika. Vodik ima značajnu ulogu u indirektnoj redukciji, jer afinitet vodika prema kisiku sporije opada s porastom temperature nego kod CO. Pored toga, vodik ima veću pokretljivost i veću brzinu difuzije u plinskoj i krutoj fazi zbog male molekularne mase. Pripremom zasipa i vođenjem procesa u visokoj peći treba osigurati da se što više oksida željeza reducira indirektnom redukcijom [2, 3].

Direktna (neposredna) redukcija provodi se na temperaturama > 1000 °C pomoću krutog ugljika iz goriva (koksa), a kao produkt oksidacije dobiva se CO. To se ne smije shvatiti doslovno, jer kruti ugljik ne može difundirati u komad rude, već samo CO. Prema tome, direktna redukcija je rezultat dviju reakcija [2, 3, 8]:



Direktna redukcija u doslovnom smislu moguća je samo na visokim temperaturama kod direktnog kontakta tekuće FeO-troske s koksom, ili na nižim temperaturama sa ugljikom koji je nastao Bellovom reakcijom u unutrašnjosti komada rude.

Kod direktne redukcije koristi se samo 29,2 % toplinske moći ugljika, jer se odvija nepotpuno izgaranje ugljika, tj. nastaje CO ($\text{C} \rightarrow \text{CO}_2 - \Delta H_{298}^0 = 33270 \text{ kJ/kgC}$; $\text{C} \rightarrow \text{CO} - \Delta H_{298}^0 = 9720 \text{ kJ/kgC}$) [2, 3]. Zbog toga je direktna redukcija nepovoljna sa metalurškog i ekonomskog aspekta. Međutim, u procesu proizvodnje sirovog željeza u visokoj peći direktnom redukcijom moraju se reducirati oksidi koji nisu reducirani sa H₂ i CO.

5.4.1 Sustav Fe-O

U sustavu Fe-O postoje tri stehiometrijska oksida koja su postojana na različitim temperaturama [2, 3]:

- hematit – Fe_2O_3 - sadrži 30,06 % O_2 ,
- magnetit – Fe_3O_4 – sadrži 27,64 % O_2 i
- wüstit – Fe_{1-y}O – sadrži 23,1 do 25,6 % O_2 .

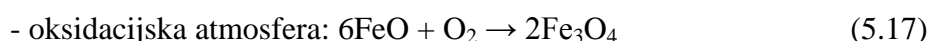
Hematit (Fe_2O_3) je postojan do 1475 °C, nakon čega se razlaže na Fe_3O_4 i O_2 prema sljedećoj reakciji [2]:



Postoje dvije kristalne modifikacije hematita: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, koji nije magnetičan i $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, koji ima magnetska svojstva i naziva se maghemit. Maghemit je postojan do 627 °C, nakon čega prelazi u nemagnetični $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. U prirodi ne postoji $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kao ruda.

Magnetit (Fe_3O_4) je postojan do 1597 °C, nakon čega prelazi u tekuće stanje [2]. Magnetičan je do 627 °C.

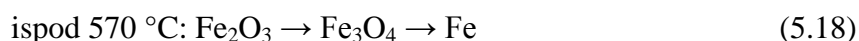
Wüstit (Fe_{1-y}O) je postojan na temperaturama > 570 °C. Ispod te temperature razlaže se ili se oksidira u oksidativnoj atmosferi [2]:



U formuli za wüstit (Fe_{1-y}O) vrijednost „y“ kreće se od 0,05 do 0,03, a ovisi o temperaturi i parcijalnom tlaku kisika (p_{O_2}). To znači da je wüstit oksid tipa FeO sa manjkom Fe ili sa viškom O_2 u odnosu na stehiometrijski odnos sastava FeO. Stvarni udio O_2 u wüstitu Fe_{1-y}O kreće se od 23,1 do 25,6 % ovisno o temperaturi i parcijalnom tlaku kisika.

Iz prethodnog se može zaključiti da su na temperaturama < 570 °C postojana samo dva oksida: Fe_2O_3 i Fe_3O_4 , a > 570 °C postoje tri oksida željeza: Fe_2O_3 , Fe_3O_4 i Fe_{1-y}O .

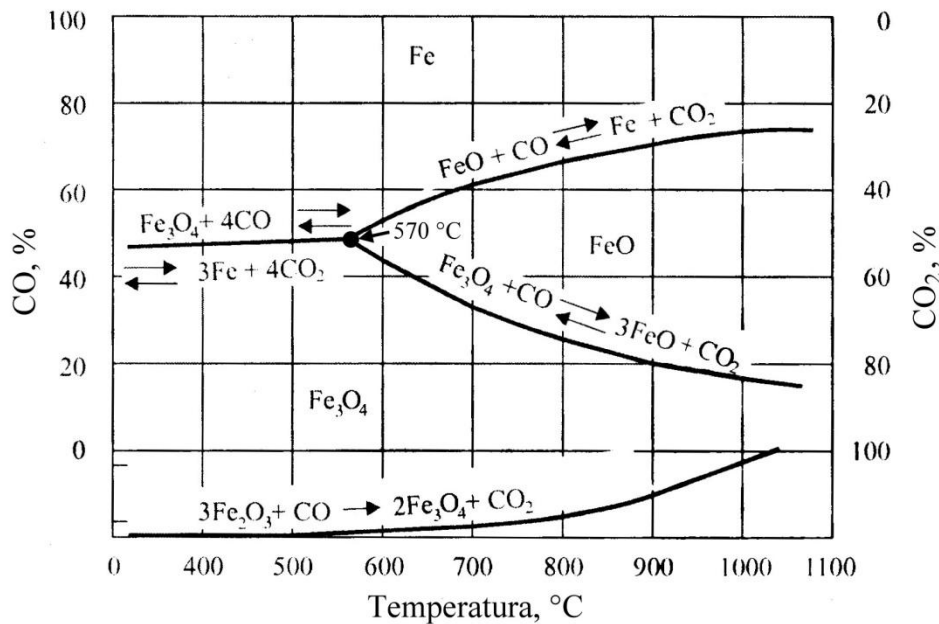
Stabilnost svih oksida željeza smanjuje se s povećanjem temperature, jer se smanjuje afinitet kisika prema željezu. To znači da povećanje temperature povoljno utječe na mogućnost redukcije oksida. U redukcijskim uvjetima najprije će se reducirati najnestabilniji oksidi, tj. oksidi sa najvišim vrijednostima kisikovog potencijala (π_0), Gibbsove slobodne energije (ΔG^0) i parcijalnog tlaka kisika (p_{O_2}). Uzimajući u obzir temperaturna područja postojanosti pojedinih oksida željeza i utjecaj temperature na njihovu stabilnost, redukcija oksida željeza odvijati će se sljedećim redoslijedom [2]:



Potrebno je napomenuti da se redukcija od najvišeg oksida željeza (Fe_2O_3), koji sadrži 30,06 % O_2 , do metalnog željeza (Fe) ne odvija skokovito od jednog do drugog stehiometrijskog oksida, već kontinuirano od 30,06 % O_2 do 0 % O_2 .

5.4.2 Indirektna redukcija oksida željeza sa plinom CO

Na slici 5.7 prikazan je ravnotežni dijagram redukcije oksida željeza pomoću CO u ovisnosti o temperaturi.

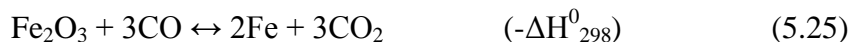


Slika 5.7. Ravnotežni dijagram reakcija redukcije oksida željeza sa CO [2]

Na temperaturama ispod 570 °C indirektna redukcija oksida željeza sa CO u visokoj peći odvija se prema sljedećim reakcijama [1 - 3]:



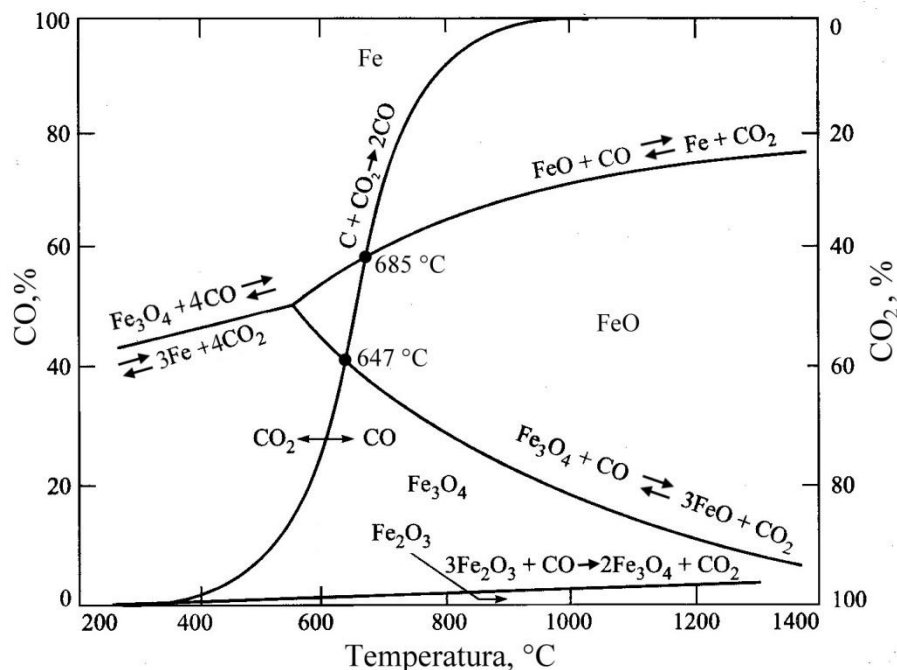
Indirektna redukcija oksida željeza pomoću CO u visokoj peći na temperaturama iznad 570 °C odvija se prema sljedećim reakcijama [1 - 3]:



Reakcija redukcije Fe₂O₃ u Fe₃O₄ (reakcije 5.20 i 5.22) praktički je nepovratna. Na temperaturi iznad 400 °C već pri 0,5 % CO u plinskoj fazi odvija se potpuna redukcija Fe₂O₃ u Fe₃O₄ (slika 5.7) [2, 3]. Ostale reakcije mogu se odvijati u desno, tj. u pravcu redukcije ili u lijevo, tj. u pravcu oksidacije, što ovisi o udjelu CO u plinskoj fazi. Ako je koncentracija CO u plinskoj fazi veća od ravnotežne (slika 5.7) odvijati će se redukcija oksida. U ravnotežnom stanju reakcija se zaustavlja (linije u dijagramu na slici 5.7 predstavljaju ravnotežno stanje).

Prikazane reakcije indirektna redukcije sa CO (reakcije 5.22 do 5.24) sumarno su egzotermne. To znači da se tijekom redukcije oksida željeza sa CO oslobađa toplina. Prema tome, ako se ruda željeza u visokoj peći zagrije do potrebne temperature, redukcija oksida željeza sa CO može se provoditi bez daljnjeg dovođenja topline [1].

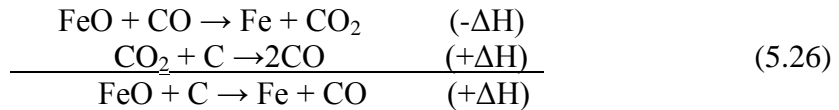
Kod indirektna redukcije sa CO u visokoj peći, uvjeti se razlikuju od onih koji proizlaze iz dijagrama reakcija redukcije oksida željeza sa CO (slika 5.7) [2, 3]. Osim plinova CO i CO₂, u visokoj peći prisutan je i kruti ugljik u obliku koka. Zbog toga na temperaturama > 1000 °C CO₂ nije postojan jer se odvija Boudouardova reakcija (CO₂ + C → 2CO), što znači da na tim temperaturama nije moguća indirektna redukcija. S druge strane, na temperaturama < ~ 400 °C nije postojan CO. Ako se krivulja ravnoteže za Boudouard-Bellovu reakciju unese u dijagram reakcija redukcije oksida željeza sa CO (slika 5.7) dobiva se Baur-Glössnerov ili Chaudronov dijagram (slika 5.8).



Slika 5.8. Ravnotežni sastav plina kao funkcija temperature za Fe-C-O sustav (Baur-Glössnerov ili Chaudronov dijagram) [4]

Na slici 5.8 može se vidjeti da krivulja ravnoteže za Boudouard-Bellovu reakciju dijeli dijagram na dva područja. U lijevom dijelu dijagrama na temperaturama < 685 °C ravnotežni udio CO (predstavljen krivuljom ravnoteže za Boudouard-Bellovu reakciju) je niži od potrebnog za redukciju FeO i Fe₃O₄ do Fe [2, 3]. Razlog za to je činjenica da se na nižim temperaturama odvija Bellova reakcija (2CO → CO₂ + C) kojom se smanjuje udio CO u plinu. U tom dijelu dijagrama stabilan je samo Fe₃O₄, a na temperaturama < 400 °C stabilan je samo Fe₂O₃. U desnom dijelu dijagrama FeO i Fe₃O₄ su nestabilni i reduciraju se do Fe, jer je Boudouardovom reakcijom osigurana visoka ravnotežna koncentracija CO (ravnotežni udio CO je veći od potrebnog za redukciju FeO i Fe₃O₄ do Fe).

Iz provedene analize mogu se izvesti sljedeći zaključci. Na temperaturama > 1000 °C indirektna redukcija sa CO nije moguća unatoč visokoj koncentraciji CO, jer nastali CO₂ nije postojan. To znači da se na temperaturama > 1000 °C odvija samo direktna redukcija [2, 3]:



U tom slučaju CO₂ djeluje kao transporter kisika sa FeO na C, tj. kruti ugljik.

U temperaturnom području od 685 °C do 1000 °C moguća je indirektna redukcija FeO i Fe₃O₄ do Fe zbog dovoljno visoke koncentracije CO. Vrlo intenzivno se odvija od 800 do 1000 °C [2, 3]. Na temperaturama < 685 °C indirektna redukcija do Fe nije moguća zbog nedovoljne koncentracije CO za redukciju FeO i Fe₃O₄ do Fe. U tom temperaturnom području moguća je samo redukcija Fe₂O₃ do Fe₃O₄ (3Fe₂O₃ + CO → 2Fe₃O₄ + CO₂).

Na slici 5.4 može se vidjeti da položaj krivulje ravnoteže za Boudouard-Bellovu reakciju ovisi i o tlaku. Obzirom da se tlak u visokoj peći kreće od 0,35 do 0,45 N/mm² (3,5 do 4,5 bara), potrebno je uzeti u obzir i taj utjecaj na indirektnu redukciju [2, 3]. S porastom tlaka povećava se stabilnost CO₂, zbog čega se krivulja ravnoteže za Boudouard-Bellovu reakciju pomiče u desno ka višim temperaturama. To znači da je kod iste temperature omjer CO₂/CO u plinskoj fazi viši što je viši tlak.

Povećanjem tlaka sa 0,1 N/mm² (1 bar) na 0,3 N/mm² (3 bara) temperaturna granica postojanosti CO₂ povećava se sa 1000 na 1200 °C, što znači da se povisuje temperaturno područje u kojem se može odvijati indirektna redukcija [2, 3]. Ako se uzme u obzir činjenica da su kinetički uvjeti za redukciju povoljniji na višim temperaturama, očito je da je pomicanje temperaturnog područja u kojem se može odvijati indirektna redukcija ka višim temperaturama putem povećanja tlaka značajno za proces proizvodnje sirovog željeza u visokoj peći. Treba uzeti u obzir da se povećanjem tlaka sa 0,1 N/mm² (1 bar) na 0,3 N/mm² (3 bara) istovremeno povećava i teorijska donja granica za indirektnu redukciju sa 685 na 785 °C [2, 3]. Međutim, kinetički uvjeti za redukciju kod tih niskih temperatura su nepovoljni, zbog čega je gubitak tog temperaturnog područja za indirektnu redukciju manje značajan.

S povećanjem udjela CO₂ i omjera %CO₂/%CO u visokopećnom plinu koji izlazi iz peći povećava se udio indirektna redukcije u visokoj peći, što rezultira boljim metalurškim radom peći i nižom potrošnjom koksa.

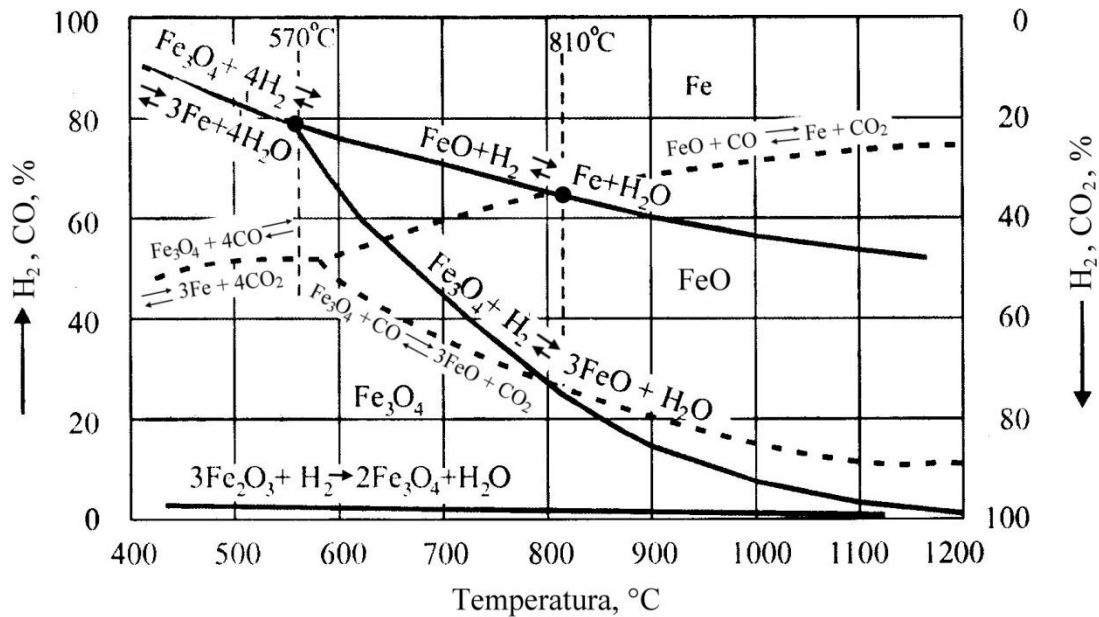
5.4.3 Indirektna redukcija oksida željeza sa plinom H₂

Vodik u visokopećnom plinu potječe od vlage iz upuhanog zraka i komponenti zasipa ili iz namjerno injektirane vlage u peć („vlaženje zraka“) te upuhivanja ugljikovodika. Redukcijom, odnosno reakcijom vodene pare sa ugljikom (reakcije 5.4 i 5.5) nastaje vodik koji djeluje kao reducent. Zbog dobrih redukcijskih svojstava, udio vodika u visokopećnom plinu često se namjerno povećava injektiranjem ugljikovodika (tj. tekućih ili plinovitih goriva) u peć.

Na slici 5.9 prikazan je ravnotežni dijagram redukcije oksida željeza pomoću H₂ u ovisnosti o temperaturi.

Na temperaturama ispod 570 °C indirektna redukcija oksida željeza sa H₂ u visokoj peći odvija se prema sljedećim reakcijama [1 - 3]:





Slika 5.9. Ravnotežni dijagram reakcija redukcije oksida željeza sa H₂ (isprekidane linije predstavljaju ravnotežni dijagram reakcija redukcije oksida željeza sa CO) [2]

Indirektna redukcija oksida željeza pomoću H₂ u visokoj peći na temperaturama iznad 570 °C odvija se prema sljedećim reakcijama [1 - 3]:



Reakcija redukcije Fe₂O₃ u Fe₃O₄ (reakcija 5.27 i 5.29) je blago egzotermna i praktički je nepovratna. Već se pri udjelu od samo 1,0 % H₂ u plinskoj fazi odvija potpuna redukcija Fe₂O₃ u Fe₃O₄ (slika 5.9) [2, 3]. Prikazane reakcije indirektna redukcije oksida željeza sa H₂ (reakcije 5.29 do 5.31) sumarno su endotermne, za razliku od reakcija indirektna redukcije sa CO (reakcije 5.22 do 5.24) koje su sumarno egzotermne. Ako je koncentracija H₂ u plinskoj fazi veća od ravnotežna (slika 5.9) odvijat će se redukcija oksida. U ravnotežnom stanju reakcija se zaustavlja (linije u dijagramu na slici 5.9 predstavljaju ravnotežno stanje).

Reakcija redukcije FeO sa CO do Fe (reakcija 5.24) je egzotermna, zbog čega se potrebna koncentracija CO za redukciju povećava s porastom temperature (gornja isprekidana linija u dijagramu na slici 5.9). S druge strane, reakcija redukcije FeO sa H₂ do Fe (reakcija 5.31) je endotermna, zbog čega se potrebna koncentracija H₂ za redukciju smanjuje s porastom temperature (gornja puna linija u dijagramu na slici 5.9). To je rezultat različitih afiniteta CO i H₂ prema kisiku.

Na slici 5.9 može se vidjeti da se krivulje za redukciju FeO pomoću CO i H₂ sijeku na temperaturi od 810 °C. Na temperaturama ispod 810 °C afinitet CO prema kisiku je veći od afiniteta H₂ prema kisiku, zbog čega je CO bolji reducent od vodika u tom temperaturnom području. Iznad 810 °C H₂ je bolji reducent od CO jer ima veći afinitet prema kisiku od CO u

tom temperaturnom području. Zbog toga je prisustvo manjih količina H₂ u redukcijskom plinu vrlo značajno za proces redukcije na visokim temperaturama.

Tijekom redukcije FeO sa H₂ (reakcija 5.31) nastaje H₂O koja na visokim temperaturama reagira s krutim ugljikom (reakcija (5.5) – H₂O + C → H₂ + CO), tj. reducira se. Ako se uzmu obzir te dvije reakcije, to znači da se u konačnici redukcija FeO sa H₂ na visokim temperaturama svodi na direktnu redukciju s krutim ugljikom. Međutim, brzina redukcije oksida željeza na visokim temperaturama odvija se brže ako je prisutan H₂, jer je na visokim temperaturama CO slabiji reducens od H₂. Prema tome, vodik na visokim temperaturama djeluje kao transporter kisika iz oksida željeza preko H₂O na C (kruti ugljik) pri čemu u konačnici nastaje CO. Vodik nastao redukcijom vodene pare sa krutim ugljikom (reakcija 5.5) može ponovo sudjelovati u redukciji oksida željeza.

5.4.4 Direktna redukcija oksida željeza sa krutim ugljikom

Na temperaturama iznad 1000 °C nije moguća indirektna redukcija oksida željeza sa CO zbog nepostojanosti CO₂ u prisutnosti krutog ugljika. Može se odvijati samo direktna redukcija koja je izrazito endotermna prema sljedećim reakcijama [1 - 3]:



Zbog uvjeta koji vladaju u visokoj peći vrlo je mala vjerojatnost da će se sva tri oksida željeza direktno reducirati s krutim ugljikom. Naime, pored direktne redukcije usporedno se odvija i indirektna redukcija oksida željeza sa CO. Npr. na temperaturi iznad 400 °C već 0,5 % CO u plinskoj fazi je dovoljno za potpunu redukciju Fe₂O₃ u Fe₃O₄ (slika 5.7). U temperaturnom intervalu od 685 °C do 1000 °C moguća je indirektna redukcija FeO i Fe₃O₄ do Fe zbog dovoljno visoke koncentracije CO i postojanosti CO₂ na tim temperaturama. Prema tome, u visokoj peći viši oksidi željeza (Fe₂O₃ i Fe₃O₄) reduciraju se sa CO (i H₂), dok se wüstit (Fe_{1-y}O – oksid tipa FeO) djelomično reducira sa CO, a djelomično sa krutim ugljikom [1].

Potreban kontakt između krutog oksida i krutog ugljika da bi se mogla odvijati direktna redukcija u pravom smislu značenja tog pojma vrlo će se teško ostvariti [2, 3]. Moguć je kod nižih temperatura uz odvijanje Bellove reakcije kojom nastaje elementarni ugljik i njegovim taloženjem u porama komada rude, što je od vrlo malog značaja u ovom kontekstu. Redukcija se može odvijati samo na kontaktu plinske i krute faze ili tekuće i krute faze. Uzimajući to u obzir, može se zaključiti da se direktna redukcija krutih oksida i na visokim temperaturama mora promatrati kao paralelno odvijanje dviju reakcija, koje u materijalnoj i toplinskoj bilanci daju rezultat direktne redukcije [2, 3]. Te reakcije su:



ili:



Prema tome, CO_2 i H_2O samo prenose kisik sa oksida željeza na kruti ugljik.

Direktnim kontaktom FeO sa krutim ugljikom, direktna redukcija može se odvijati u donjem dijelu visoke peći na visokim temperaturama, kada se troska koja sadrži viši udio FeO preljeva preko komada koksa [2, 3].

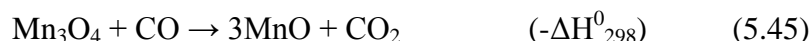
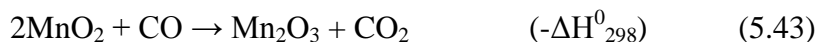
Tehnologija proizvodnje sirovog željeza u visokoj peći i priprema zasipa moraju biti takvi da se udio direktne redukcije smanji što je moguće više, zbog velike potrošnje energije i goriva. Ako je propusnost za plin kroz zasip slaba, udio direktne redukcije bit će visok. Stvarni udio direktne redukcije kreće se od 30 do 70 % [2, 3]. Visok udio indirektno redukcije ukazuje na efikasno iskorištenje izlaznih plinova [1]. S druge strane, visok udio direktne redukcije rezultira povišenjem toplote izlaznih plinova i povećanim udjelom CO u izlaznim plinovima, a to u konačnici znači veću potrošnju goriva.

5.4.5 Redukcija mangana

Redukcija oksida mangana odvija se postepeno, kao i redukcija oksida željeza:



Indirektnom redukcijom sa CO ili H_2 mogu se lako reducirati svi ostali viši oksidi [2, 3]:



Iz prikazanih reakcija može se vidjeti da su sve egzotermne. Reakcije (5.43) i (5.44) su nepovratne i gotovo se u potpunosti završavaju na temperaturama 400 do 500 °C. Indirektna redukcija Mn_3O_4 sa CO odvija se na temperaturama od 600 do 1000 °C, s tim da je nestabilniji od Fe_3O_4 .

Zbog visoke stabilnosti MnO se može reducirati u Mn samo direktnom redukcijom s krutim ugljikom prema sljedećim reakcijama [2, 3]:



Na temperaturama > 1100 °C redukcija MnO u Mn odvija se prema reakciji (5.46), a na temperaturama < 1100 °C prema reakciji (5.47).

U uvjetima visoke peći MnO u obliku spoja MnSiO₃ prelazi u trosku i reducira se tek u gnijezdu visoke peći na visokim temperaturama. Složeni oksid MnSiO₃ može se reducirati jedino direktnim putem sa krutim ugljikom [2, 3]:



Sav MnO ne reducira se u gnijezdu visoke peći, čak i na visokim temperaturama, zbog velike stabilnosti MnO. Kod proizvodnje bijelog sirovog željeza i nižih temperatura stupanj redukcije Mn u sirovo željezo iznosi 40 do 60 %, dok se kod proizvodnje sivog sirovog željeza i viših temperatura ostvaruje stupanj redukcije od 75 do 85 % [2, 3]. Stupanj redukcije Mn u sirovo željezo povećava se s povećanjem baziciteta troske (reakcija 5.48).

5.4.6 Redukcija silicija

U visoku peć silicij se unosi sa jalovinom rude, pepelom koksa, te u manjim količinama sa taliteljima [1 - 3]. Najčešće je u obliku slobodnog SiO₂ ili u obliku silikata (Ca -, Mg-, Fe - ; Mn - silikati). Zbog visoke stabilnosti SiO₂, u procesu proizvodnje bijelog sirovog željeza reducira se svega 5 do 8 % unesenog SiO₂, dok se u procesu proizvodnje sivog sirovog željeza reducira 15 do 25 % unesenog SiO₂ [2, 3].

Indirektna redukcija SiO₂ sa CO i H₂ na temperaturama < 1000 °C nije moguća zbog njegove visoke stabilnosti. Moguća je samo direktna redukcija sa krutim ugljikom:



U uvjetima visoke peći redukcija SiO₂ sa C odvija se u dva stupnja uz formiranje plinovite faze SiO [2, 3, 8]:



Redukcija do SiO (reakcija 5.50) odvija se ispred sapnica na temperaturama 1800 do 2000 °C, dok se redukcija do Si (reakcija 5.51) odvija u prostoru između nivoa sapnica i zone prijelaza krutog zasipa u tekuće stanje [2, 3]. Što je viša temperatura i veći volumen tog prostora, viši će biti udio silicija u sirovom željezu.

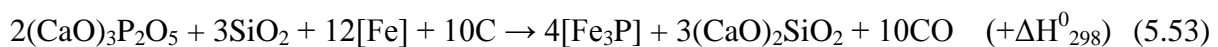
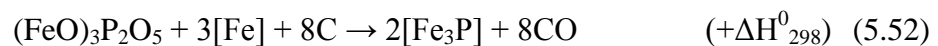
Reducirani silicij stvara silicide sa željezom (FeSi, Fe₃Si₂) koji su stabilni na visokim temperaturama i otapaju se u sirovom željezu [2, 3]. Prema tome, uvjeti za redukciju silicija u visokoj peći se poboljšavaju zbog prisutnosti željeza. S druge strane, stvaranje kalcijevog

silikata (CaSiO_3) u troski otežava redukciju silicija, jer ima visoku stabilnost. Navedeni spoj može se reducirati jedino direktnom redukcijom sa krutim ugljikom.

Da bi se ostvario visok stupanj redukcije silicija potrebne su visoke temperature u gnijezdu visoke peći, niži tlak u peći, viši položaj zone prijelaza zasipa iz krutog u tekuće stanje, niži bazicitet, viši viskozitet troske (da bi se troska duže zadržala u kontaktu s užarenim koksom - povećava se s povećanjem udjela Al_2O_3 , TiO_2 ili Cr_2O_3), velika količina troske (jer je intenzivniji kontakt koks – troska) i teško reduktivni zasip (jer se poboljšavaju uvjeti za redukciju silicija zbog mogućnosti istovremene redukcije željeza, mangana i silicija, što je povezano s primjenom viših temperatura) [2, 3].

5.4.7 Redukcija fosfora

Fosfor u visokoj peći potječe iz rude, pepela koksa i vapnenca. U visokoj peći može se potpuno reducirati i preći u sirovo željezo, a taj prijelaz ne može se spriječiti nikakvim tehnološkim mjerama [1 - 3]. Reducirani fosfor otapa se u sirovom željezu i sa željezom formira spojeve. Fosfor koji se ne reducira prelazi u trosku. U tom slučaju se reducira iz troske na visokim temperaturama. Fosfor se u rudama željeza javlja u obliku apatita ili vivianita. Redukcija fosfora iz navedenih minerala odvija se na temperaturama $> 1000\text{ }^\circ\text{C}$ uz stvaranje fosfida Fe_3P koji se potpuno otapa u sirovom željezu. To znači da se radi o direktnoj redukciji sa krutim ugljikom [2, 3]:



Zbog potpune redukcije tijekom proizvodnje sirovog željeza, njegov udio može se regulirati jedino preko udjela u zasipu.

5.4.8 Redukcija kroma, nikla, titana i vanadija

Redukcija kroma. Krom se u rudama željeza i mangana može pojaviti u obliku minerala kromita $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$. Zbog visoke stabilnosti Cr_2O_3 moguća je samo direktna redukcija na temperaturama iznad $1150\text{ }^\circ\text{C}$ [2, 3]. Za direktnu redukciju kroma potrebna je velika količina energije, ali ipak manja nego za redukciju silicija. Premda je Cr_2O_3 teško reduktivan, u visokoj peći može se ostvariti stupanj redukcije kroma od 75 do 85 %.

Redukcija nikla. Nikal se obično može naći u lateritima. Lako se može reducirati indirektnim putem sa CO i H_2 . Zbog toga se može očekivati potpuni prijelaz nikla u sirovo željezo.

Redukcija titana. Može se pronaći u mnogim magnetitnim rudama. Nalazi se u obliku minerala ilmanita $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$. Titanov oksid je teško reduktivan, zbog čega je moguća samo direktna redukcija. U procesu proizvodnje bijelog sirovog željeza u visokoj peći redukcija TiO_2 obično iznosi 5 do 8 % [2, 3]. Nereducirani TiO_2 odlazi u trosku i značajno povećava njen viskozitet već pri udjelu od 3 do 4 %.

Redukcija vanadija. Često se može pronaći u obliku raznih oksida u magnetitnim rudama. Postepeno se reducira prema sljedećem nizu: $\text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{VO}_2 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{VO} \rightarrow \text{V}$. Redukcija $\text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{VO}_2$ odvija se kao indirektna, a dalje se odvija direktna redukcija sa krutim ugljikom na temperaturama $> 1530\text{ }^\circ\text{C}$ [2, 3]. Oksidi vanadija u troski ne stvaraju

spojewe sa SiO_2 i CaO . Pri otapanju u sirovom željezu nastaju karbidi V_4C_3 . Zbog toga je stupanj redukcije vanadija visok i iznosi od 75 do 90 %.

5.4.9 Redukcija bakra, arsena, antimona i kositra

Bakar, arsen, antimon i kositar nazivaju se oligoelementima i njihovo prisustvo u sirovom željezu je vrlo nepoželjno jer negativno utječu na kvalitetu čelika [2, 3]. Pored toga, ne mogu se ukloniti iz čelika tijekom procesa proizvodnje.

Redukcija bakra. Bakar se u rudama nalazi kao halkopirit CuFeS_2 , halkozin Cu_2S ili pirotin CuS . U oksidacijskim procesima pripreme prelazi u okside Cu_2O , CuO i CuO_2 koji se u visokoj peći reduciraju indirektnim putem sa CO i H_2 na temperaturama iznad 250°C uz oslobađanje topline. Reducirani bakar lako se otapa u sirovom željezu.

Redukcija arsena. Arsen se u rudama nalazi kao arsenopirit FeAsS ili lolignit FeAs_2 . Tijekom oksidacijskih procesa prelazi u spojeve As_2O_5 ili As_2O_3 koji se reduciraju indirektnim putem sa CO i H_2 već na 250°C uz oslobađanje topline. Reducirani arsen otapa se u sirovom željezu kao arsenid FeAs .

Redukcija antimona i kositra. Antimon se u sirovinama nalazi kao antimonit Sb_2S_3 ili kao senarmonit Sb_2O_3 . Kositar je prisutan u obliku spoja $(\text{Cu}_2, \text{Fe}, \text{Sn})\text{S}_3$ ili kao SnO_2 . Tijekom oksidacije sulfidi prelaze u okside. Oksidi antimona i kositra reduciraju se indirektnim putem sa CO i H_2 već na 250°C uz oslobađanje topline. Reducirani antimon i arsen otapaju se u sirovom željezu.

5.4.10 Redukcija cinka i olova

Cink i olovo su jako nepoželjni elementi u procesu proizvodnje sirovog željeza [1 - 3]. Lako se reduciraju, a ne mogu se u obliku sulfida ili oksida prevesti u trosku. Zbog toga se ne mogu ukloniti iz visoke peći sa sirovim željezom, a niti s troskom. Tek manji dio olova i cinka u tekućem stanju izlazi iz peći tijekom ispusta sirovog željeza i troske. Nakupljaju se u peći, zasipu ili vatrostalnom obzidu i dovode do velikih poremećaja procesa proizvodnje. Pored toga, mogu uzrokovati teške havarije i štete na peći. Obzirom na njihovu toksičnost, značajno otežavaju rad posade visoke peći. Zbog niza štetnih učinaka, olovo i cink treba ukloniti iz zasipa odgovarajućom pripremom rude [1].

Redukcija olova. Olovo dolazi u rudama u obliku galenita (PbS), cerusita (PbCO_3) ili anglerita (PbSO_4). Temperatura taljenja olova iznosi 327°C , a temperatura isparavanja 1740°C [2, 3]. Zbog toga se reducirano olovo u tekućem stanju nakuplja u gnijezdu visoke peći i to ispod sirovog željeza zbog veće gustoće od željeza, dok drugi dio u obliku para odlazi iz peći s visokopećnim plinom. Obzirom da se ne otapa u sirovom željezu i da ima nisku viskoznost na temperaturama od 1400 do 1450°C , olovo prodire u najsitnije pore vatrostalnog obzida gnijezda peći, što može rezultirati značajnim oštećenjima i rušenjem obzida. Olovo koje u tekućem stanju izlazi iz peći sa sirovim željezom oksidira u kontaktu sa zrakom. Pare oksida olova koje pri tome nastaju vrlo su otrovne.

Redukcija cinka. Cink dolazi u rudama u obliku sfalerita (ZnS), smitsonita (ZnCO_3) ili oksida ZnO [2, 3]. Obzirom da se cink tali na 420°C , a isparava na 907°C , tijekom redukcije dobiva se u parnom stanju. Pare cinka kreću se prema gornjim hladnijim dijelovima peći gdje se ponovo oksidira sa CO_2 . Nastali kruti ZnO sa zasipom peći ponovo dolazi u zonu visokih temperatura gdje se reducira i opet nastaju pare cinka. Koncentracija cinka u plinu postepeno

raste jer se sa zasipom stalno unose nove količine cinka. Zbog toga se pogoršava propusnost zasipa za plinove, javljaju se poremećaji u spuštanju zasipa, te dolazi do stvaranja naljepa. Dio cinka prodire u pore vatrostalnog obzida trupa peći, gdje se taloži i oksidira. Obzirom da se volumen povećava tijekom oksidacije dolazi do rušenja obzida peći.

5.4.11 Faktori koji utječu na brzinu procesa redukcije

Brzina indirektno redukcije ovisi o poroznosti rude, veličini komada rude, temperaturi, brzini protoka plinovito reducensa, sastavu plina, stupnju oksidiranosti rude te udjelu i sastavu jalovine u rudi [1]. Povećanjem poroznosti komada rude povećava se difuzija plinovito reducensa unutar njih, a time i brzina indirektno redukcije. S druge strane, povećanje veličine komada rude rezultira smanjenjem brzine indirektno redukcije jer se smanjuje reakcijska površina i otežava difuzija plinovito reducensa unutar komada. S porastom temperature povećava se brzina difuzije plinova u porama velikog promjera, što u konačnici rezultira povećanjem brzine indirektno redukcije. Povećanjem brzine plinovito reducensa smanjuje se otpor ka njegovoj difuziji u unutrašnjost komada, što dovodi do povećanja brzine indirektno redukcije. Previsoki udjeli plinovitih produkata indirektno redukcije, tj. H_2O i CO_2 mogu rezultirati prekidom redukcije i u slučaju kada je udio plinovito reducensa na promatranoj temperaturi znatno viši od ravnotežne koncentracije. Povećanjem stupnja oksidiranosti rude raste reduktivnost oksida željeza. Jalovina smanjuje brzinu indirektno redukcije jer otežava pristup plinovitim reducensima do oksida željeza. Pored toga, spojevi koji nastaju reakcijom komponenti troske sa oksidima željeza na višim temperaturama značajno mogu smanjiti reduktivnost oksida željeza (npr. viskozna troska nastala reakcijom oksida željeza i SiO_2 iz jalovine može ispuniti praznine u peletima i obaviti pojedina zrna oksida željeza, zbog čega se smanjuje brzina indirektno redukcije).

Brzina direktno redukcije ovisi o brojem faktorima, a najvažniji su: reaktivnost reducensa, udio pepela u koksu, veličina komada rude i temperatura redukcije [1]. Kruti reducensi s većom reaktivnošću (tj. sposobnosti plinifikacije krutog ugljika pomoću CO_2 u CO prema reakciji $C + CO_2 \rightarrow 2CO$) daju veće brzine redukcije. Međutim, navedena reakcija nije povoljna jer je izrazito endotermna i povećava potrošnju koksa. Udio pepela u koksu treba biti što niži jer se povećava udio jalovine u zasipu i smanjuje udio željeza. Osim toga, s povećanjem udjela pepela u koksu smanjuje se udio ugljika u koksu, što u konačnici zahtijeva veći udio koksa u zasipu. Brzina direktno redukcije smanjuje se s povećanjem veličine komada rude. Porastom temperature povećava se brzina direktno redukcije i skraćuje se vrijeme potrebno za postizanje odgovarajućeg stupnja redukcije.

5.5 Uloga i formiranje troske u procesu proizvodnje sirovog željeza

Proces nastajanja troske, njen kemijski sastav i fizikalna svojstva značajno utječu na proces proizvodnje sirovog željeza, kao i na njegov sastav [2, 3, 8]. Zadatci troske kod procesa proizvodnje sirovog željeza su sljedeći [2, 3]:

- omogućuje odvajanje jalovine od metala,
- otapa i veže elemente koji su štetni i nepoželjni u sirovom željezu, kao što je sumpor. Pored toga, u trosku odlaze oksidi koji su se nisu potpuno reducirali tijekom proizvodnje sirovog željeza (npr. Cr_2O_3 , TiO_2 , MnO),

- štiti sirovo željezo od oksidacije i gubitka temperature nakon ispusta iz peći, te prihvaća spojeve koji nastaju tijekom obrade sirovog željeza izvan peći u cilju smanjenja udjela sumpora.

Prema molekularnoj teoriji troske, koju je postavio Schenk 1910. godine, troske se sastoje od električki neutralnih molekula, tj. slobodnih oksida i njihovih spojeva. Pri tome se razlikuju četiri skupine oksida: bazični (npr. CaO, MgO, MnO itd.), kiseli (npr. SiO₂, P₂O₅ itd.), amfoterni (Al₂O₃, Fe₂O₃, Cr₂O₃ itd.) i neutralni. Na osnovi detaljnijih istraživanja razvijena je ionska teorija troske, prema kojoj se troska sastoji od pozitivno nabijenih iona, tj. kationa (Ca²⁺, Mn²⁺ itd.) i negativno nabijenih iona, tj. aniona (O²⁻, SiO₄⁴⁻ itd.).

Tekuća troska u visokoj peći počinje se formirati već na temperaturama od 950 do 1100 °C i naziva se primarnom troskom [1 - 3]. S druge strane, zbog još uvijek niskog udjela ugljika, sirovo željezo nastaje tek na temperaturama > 1350 °C. Primarna troska sadrži SiO₂ iz rude i CaO iz sintera, te visok udio FeO i MnO [2]. Po sastavu se značajno razlikuje od konačne troske koja se formira u gnijezdu peći na najvišim temperaturama.

Temperatura na kojoj se počinje formirati primarna troska i temperaturni interval u kojem zasip prelazi iz krutog u tekuće stanje značajno utječu na rad visoke peći. Sa sniženjem temperature formiranja primarne troske smanjuje se mogućnost i skraćuje vrijeme raspoloživo za odvijanje indirektna redukcije oksida željeza [2, 3]. U tom slučaju velika količina nereduciranih oksida željeza prelazi u primarnu trosku koja nedovoljno zagrijana s visokim udjelom FeO odlazi u gnijezdo peći. U tom slučaju povećava se udio direktne redukcije.

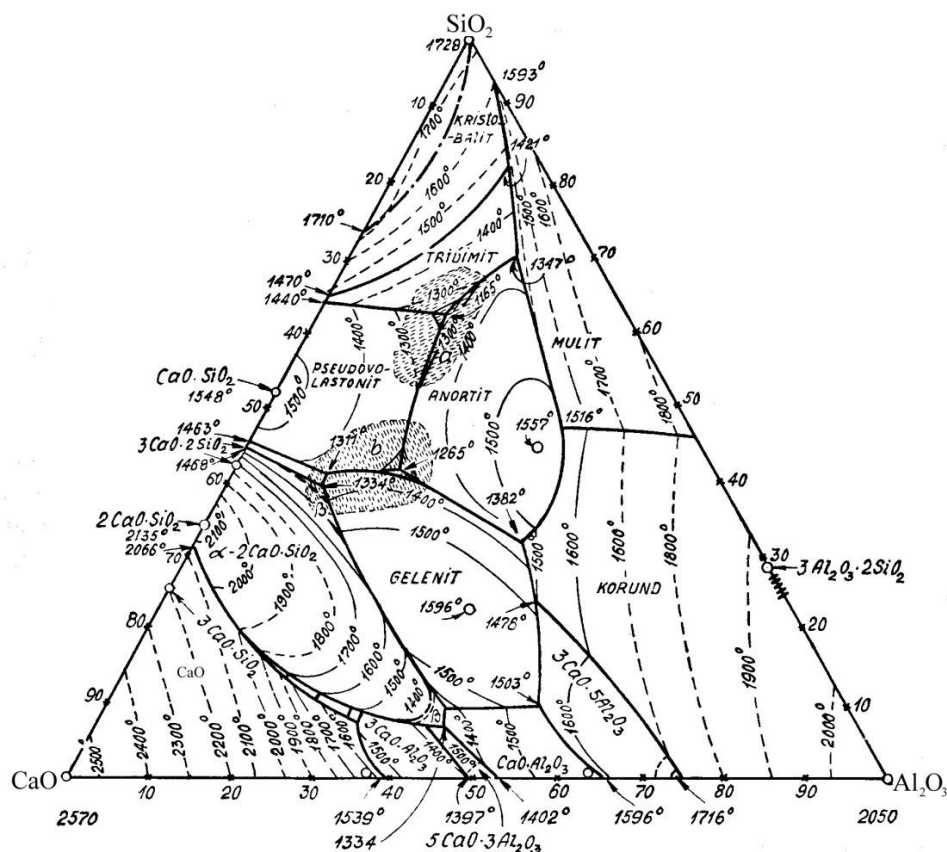
S povećanjem temperaturnog intervala u kojem zasip prelazi iz krutog u tekuće stanje pogoršava se propusnost za plinove. To utječe na proizvodnost i neravnomjernost raspodjele plinskog toka kroz peć.

Kemijski sastav zasipa, bazicitet, stupanj oksidacije i oblik oksida željeza imaju najznačajniji utjecaj na temperaturu početka formiranja primarne troske i temperaturni interval u kojem zasip prelazi iz krutog u tekuće stanje. Sa stanovišta formiranja primarne troske, najpovoljniji uvjeti za rad visoke peći postižu se kada se zasip sastoji od Fe₂O₃ koji se lako reducira i teško taljive jalovine sa višim udjelom CaO. U tom slučaju do trenutka kada počinje formiranje primarne troske većina oksida željeza se reducira do metalnog željeza. Jalovina i nastalo metalno željezo na višim temperaturama i u užem temperaturnom intervalu prelaze iz krutog u tekuće stanje. Najnepovoljniji uvjeti postižu se kod prerade prirodnog magnetita Fe₃O₄ koji se teško reducira, te kod troski s visokim udjelom FeO i lako taljivom kiselom jalovinom.

Nastala primarna troska kreće se prema gnijezdu visoke peći. Pri tome se zagrijava visokopećnim plinom i prelijeva preko vrućih komada koksa, talitelja i nerastaljenih komada rude, zbog čega dolazi do promjene njenog kemijskog sastava. Zbog kontakta s koksom dolazi do direktne redukcije FeO i MnO iz troske, što rezultira smanjenjem njihovog udjela u troski. Zbog otapanja bazičnih oksida, prije svega CaO, povećava se bazicitet troske i sposobnost vezanja sumpora iz plina i sirovog željeza. Pored toga, SiO₂ i Al₂O₃ iz pepela koksa prelaze u trosku. Temperatura tako formirane nove troske kreće se od ~ 1480 do 1550 °C, a sav FeO iz troske je praktički izreduciran, dok je sav CaO iz zasipa otopljen u njoj [2, 3]. Takva troska naziva se međutroskom.

Konačna troska formira se u gnijezdu visoke peći na temperaturama od 1500 do 1550 °C nakon što su potpuno rastaljeni talitelji, jalovina iz rude i popeo iz koksa [2, 3]. Tada se odvija konačno odsumporavanje sirovog željeza, te redukcija silicija, mangana, kroma i fosfora iz troske. Sastav konačne troske ovisi o kemijskom sastavu rudne jalovine, količini dodanog vapnenca u mješavinu za sinteriranje ili u zasip, količini ostalih dodanih talitelja (dolomita radi podešavanja udjela MgO u troski, odnosno boksita radi korekcije Al₂O₃), količini i sastavu pepela iz koksa, te udjelu sumpora u koksu.

Glavne komponente koje čine konačnu trosku iz visoke peći su CaO , MgO , SiO_2 i Al_2O_3 [1, 2]. Te komponente čine $> 93\%$ sastava troske. Ostatak troske sastoji se od FeO , MnO , CaS itd. Obzirom da u većini slučajeva sumarni udio CaO , SiO_2 i Al_2O_3 čini $> 92\%$ ukupnog sastava konačne troske, svojstva konačne troske najjednostavnije se mogu prikazati pomoću dijagrama stanja trokomponentnog sustava $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ kojeg su izradili A. Rankin i E. Wright (slika 5.10).



Slika 5.10. Ravnotežni dijagram stanja sustava $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [8]

Kisele troske iz visoke peći nalaze se u području koje je označeno slovom „a“ na slici 5.10, a bazične troske u području koje je označeno slovom „b“. Stvarne temperature taljenja konačnih troski još su niže od onih koje prikazuje dijagram na slici 5.10 zbog prisutnosti i ostalih komponentu u troski (MgO , MnO , BaO itd.).

Za rad visoke peći, pored kemijskog sastava i temperature taljenja, vrlo je značajna viskoznost troske [1 - 3]. Kemijski sastav i temperatura troske određuju njenu viskoznost. Rad visoke peći znatno se otežava u slučaju guste i viskozne troske. Pored toga, takva troska se lijepi na vatrostalni obzid peći, teško se ispušta iz peći, te povezuje komade zasipa i na taj način otežava protok plinova. Da bi se postiglo dobro odsumporavanje potrebne su bazične troske ($\text{CaO/SiO}_2 = 1,2$ do $1,4$) niske viskoznosti [1, 3]. Da bi se ostvarila takva viskoznost potrebne su više temperature troske.

Pored CaO , SiO_2 i Al_2O_3 , na viskoznost troske utječu i ostale njene komponente. MgO snižava viskozitet troske pri bazicitetu $\text{CaO/SiO}_2 = 0,6$ do $1,07$ i udjelu Al_2O_3 od 10 do 12% , dok kod viših i nižih baziciteta povećava temperaturu taljenja i viskoznost [1, 3]. Al_2O_3 u udjelima do 10% smanjuje temperaturu taljenja i viskoznost troske, a taj učinak je jači kod bazičnih nego kod kiselih troski. Najnižu viskoznost imaju troske sa bazicitetom $\text{CaO/SiO}_2 = 1$ koje sadrže 10% Al_2O_3 . Viskoznost i temperatura taljenja troske raste ako udio Al_2O_3

prelazi 10 %. Većina sumpora vezanog u troski nalazi se u obliku spoja CaS. Niski udjeli CaS u bazičnoj troski (3 do 4 %) pri odgovarajućem udjelu MgO (5 do 10 %) povoljno utječu na viskoznost troske [1, 3]. Viši udjeli CaS dovode do naglog povećanja viskoznosti i pada tečljivosti troske. BaO povećava viskozitet svih bazičnih troski, pri čemu je taj utjecaj izraženiji ako je njegov udio u troski > 3 %. FeO smanjuje viskoznost primarnih troski i međutroski sa bazicitetom $\text{CaO/SiO}_2 = 0,6$ do 1,2. MnO u udjelima do 20 % smanjuje viskoznost troski.

5.6 Sumpor u procesu proizvodnje sirovog željeza i procesi odsumporavanja

Sumpor je nepoželjan element u čeliku jer negativno utječe na njegovu kvalitetu i svojstva. Dobra topljivost sumpora u tekućem željezu i niska topljivost u krutom željezu rezultira segregacijama koje dovode do stvaranja pukotina tijekom lijevanja, zatim pucanja tijekom plastične prerade u temperaturnom intervalu od 900 do 1000 °C te do visokog stupnja nehomogenosti strukture i svojstava čelika [2, 3]. Uklanjanje sumpora tijekom procesa proizvodnje čelika je limitirano zbog oksidacijskog karaktera tih procesa. Zbog toga tijekom proizvodnje sirovog željeza treba ukloniti što je moguće više sumpora.

Najveći dio sumpora u procesu proizvodnje sirovog željeza potječe iz koksa. Sa rudnim zasipom dolazi u obliku pirita (FeS_2), pirotina (Fe_2S), te kao FeSO_4 , CaSO_4 , CuS , ZnS , PbS i BaSO_4 . U sinteru je prisutan kao FeS , CaS , CaSO_4 i BaSO_4 .

Dio sumpora unesenog u obliku FeS_2 , te sav sumpor unesen u peć kao CuS , ZnS , PbS i sumpor iz koksa zbog razlaganja tih spojeva na višim temperaturama prelazi u plin u obliku elementarnog sumpora S_2 . Temperatura vrenja elementarnog sumpora iznosi 445 °C [2, 3]. Do trenutka izgaranja koksa ~ 50 % sumpora iz koksa pređe u sirovo željezo. Ostalih 50 % sumpora iz koksa izgori ispred sapnica.

Prijelaz sumpora iz FeS , CaS , FeSO_4 , CaSO_4 i BaSO_4 u plin nije moguć na temperaturama koje su prisutne u visokoj peći zbog veće stabilnosti navedenih spojeva [2, 3]. Vezan u obliku FeS , kao i sumpor nastao redukcijom sulfata željeza otapa se u već reduciranom željezu kao FeS . Sumpor vezan u CaS ili BaS , ili nastao vezivanjem sumpora iz plina, kao i sumpor nastao redukcijom sulfata iz zasipa prelazi u trosku.

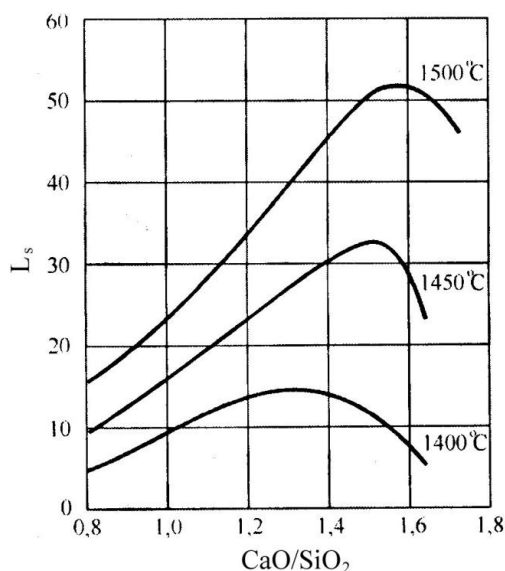
Zbog redukcijskih uvjeta i prisutnosti CO i H_2 u visokopećnom plinu, SO_2 u plinu nije postojan. U plinu nije prisutan samo elementarni sumpor S_2 . Ovisno o temperaturi, parcijalnom tlaku CO i H_2 u plinu nastaju drugi spojevi koji su kod tih uvjeta postojani u plinu, kao što su CS_2 , H_2S , COS .

Gotovo sav sumpor koji iz koksa prelazi u plin, na nižim se temperaturama i u višim slojevima zasipa veže na već reducirano željezo kao FeS , otapa se u sirovom željezu i sa njim dolazi u gnijezdo visoke peći. Udio sumpora u sirovom željezu koje dolazi u gnijezdo visoke peći kreće se od 0,15 do 0,25 % [2, 3]. Sumpor se može prevesti u trosku tek u gnijezdu peći pod djelovanjem visoke temperature i nakon formiranja bazične troske niske viskoznosti.

Sustav Fe-S. Topljivost sumpora u tekućem željezu u slučaju sustava Fe-S je praktički neograničena [2, 3]. Otapa se kao FeS i značajno snižava temperaturu taljenja talina željeza. FeS koji sadrži 31 % S tali se na svega 988 °C. S druge strane, topljivost u krutom stanju je limitirana. Maksimalna topljivost sumpora u δ -željezu iznosi 0,18 % S, u γ -željezu 0,05 % S, dok se u α -željezu može otopiti maksimalno 0,02 % S [2, 3]. Zbog velike razlike u topljivosti sumpora u krutom i tekućem željezu dolazi do izlučivanja FeS po granicama kristalnih zrna tijekom hlađenja u krutom stanju. Tijekom ponovnog zagrijavanja na temperaturu iznad 988

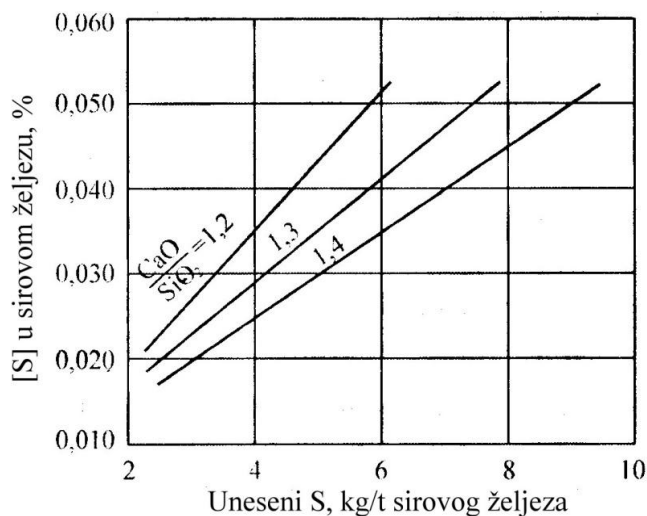
°C dolazi do taljenja FeS, a time i taljenja po granicama kristalnih zrna. Time se kidaju veze između kristalnih zrna. Ovaj efekt poznat je pod nazivom „crveni lom“.

Sustav sirovo željezo-S. Elementi koji su otopljeni u željezu, ovisno o afinitetu prema sumporu, mogu povećati topljivost sumpora. Primjer takvih elemenata su mangan i bakar, koji stvaraju sulfide koji su stabilniji od FeS. S druge strane, elementi koji stvaraju spojeve sa željezom, kao što su ugljik, silicij i fosfor, smanjuju topljivost sumpora. Konstanta raspodjele sumpora između troske (S) i metala [S] označava se simbolom L_S i trebala bi biti što veća. Na slici 5.11 prikazan je utjecaj baziciteta troske i temperature taline na koeficijent raspodjele sumpora $L_S = (S)/[S]$.



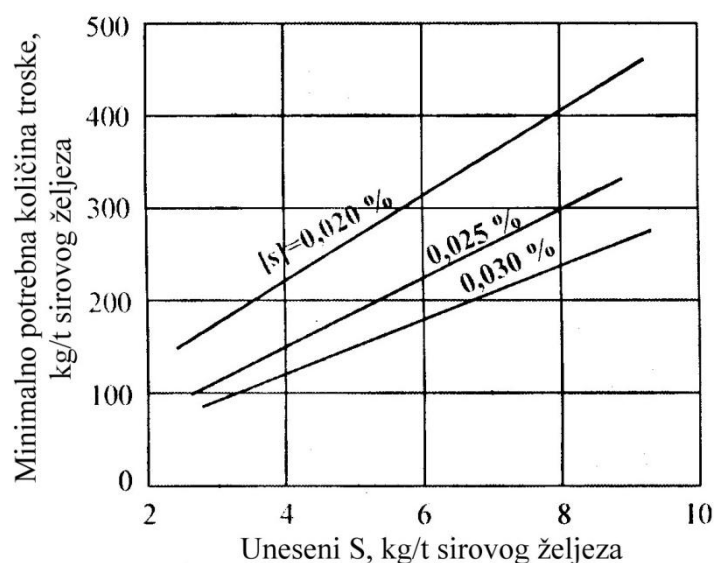
Slika 5.11. Utjecaj baziciteta troske i temperature sirovog željeza na vrijednost koeficijenta raspodjele sumpora L_S [2]

Odsumporavanje tijekom proizvodnje sirovog željeza može biti 4 do 5 puta bolje nego u slučaju čistih talina željeza [2, 3]. Isto tako, odsumporavanje tijekom proizvodnje sirovog željeza je znatno efikasnije nego u procesu proizvodnje čelika. Na slici 5.12 prikazan je utjecaj unesene količine sumpora u peć i baziciteta troske na udio sumpora u sirovom željezu.



Slika 5.12. Utjecaj unesene količine sumpora u peć i baziciteta troske na udio sumpora u sirovom željezu [2]

Sustav troska-CaS. U troski iz visoke peći sumpor je vezan u spojeve CaS, MnS i MgS, s tim da je najveći dio u obliku CaS [2, 3]. Topljivost sumpora u visokopećnoj troski je ograničena (slika 5.13).



Slika 5.13. Utjecaj količine unesenog sumpora u peć i ciljanog udjela sumpora u sirovom željezu [S] na minimalno potrebnu količinu troske/t sirovog željeza [2]

Udjeli sumpora u troski (S) od 0,5 do 1,5 %, ovisno o bazicitetu troske, smanjuju viskoznost troske [2, 3]. Maksimalno dozvoljeni udio CaS u troski (CaS) kreće se od 1 do 3 %, ovisno o bazicitetu troske. Gornja granica odnosi se na troske sa bazicitetom $\text{CaO/SiO}_2 = 1 - 1,2$, a donja na troske sa bazicitetom $\text{CaO/SiO}_2 = 1,4$ do 1,6. Kod većih udjela sumpora, odnosno CaS u troski od prethodno navedenih dolazi do izlučivanja krutog CaS koji značajno povećava viskoznost troske. Time se pogoršavaju uvjeti za odsumporavanje.

Odsumporavanje tekućeg sirovog željeza odvija se u gnijezdu visoke peći pomoću bazičnih oksida koji se nalaze u troski, a najznačajniji su CaO, MgO i MnO.

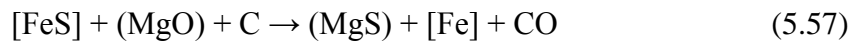
CaO je najefikasnije sredstvo za odsumporavanje u procesu proizvodnje sirovog željeza. Pri tome se sumpor prevodi u trosku u obliku spoja CaS. Odsumporavanje sa CaO odvija se prema sljedećim reakcijama [2, 3]:



Iz prethodnih reakcija može se zaključiti da je postizanje visokog stupnja odsumporavanja potreban visok udio slobodnog CaO u troski. Kalcij vezan u sulfate ili aluminat ne učestvuje u reakciji odsumporavanja. Kisele komponente u troski, kao što su (SiO_2) i (Al_2O_3) vežu (CaO) u kalcijeve silikate i aluminat i time smanjuju udio slobodnog CaO u troski, čime se pogoršavaju uvjeti za odsumporavanje. Odsumporavanje se poboljšava sa porastom kontaktne plohe između tekućeg sirovog željeza i troske.

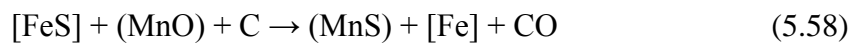
Zbog reduktivnih uvjeta i niskog udjela FeO u troski tijekom proizvodnje sirovog željeza moguće je postići visoku vrijednost koeficijenta raspodjele sumpora L_S , odnosno visok stupanj odsumporavanja. U oksidativnim uvjetima, odnosno kod viših udjela FeO u troski postižu se znano niže vrijednosti koeficijenta raspodjele sumpora L_S . Takvi uvjeti su prisutni u procesu proizvodnje čelika.

Odsumporavanje sa MgO odvija se prema istim reakcijama kao u slučaju odsumporavanja sa CaO. Sumarna reakcija odsumporavanja sa MgO može se napisati u sljedećem obliku [2, 3]:



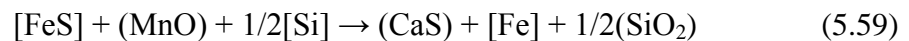
MgO je znatno slabije sredstvo za odsumporavanje od CaO. Odsumporavanje sa CaO poboljšava se ako je u troski prisutno do 8 % MgO jer se smanjuje viskoznost troske.

Odsumporavanje sa MnO u troski odvija se prema sljedećoj reakciji [2, 3]:



U odnosu na CaO, MnO je 3 do 4 puta slabije sredstvo za odsumporavanje, ali je bolji od MgO [2, 3]. Međutim, zbog niskog udjela MnO u visokopećnoj troski nema veći značaj za odsumporavanje.

Ulogu reducensa u odsumporavanju sa CaO (ili sa MgO, odnosno MnO) umjesto ugljika može preuzeti već reducirani i u sirovom željezu otopljeni silicij [Si] [2, 3]:



S povećanjem baziciteta troske povećava se efikasnost [Si] u procesu odsumporavanja.

Prisustvo veće količine sumpora u procesu proizvodnje sirovog željeza nije poželjno jer odsumporavanje zahtijeva više temperature taline (slika 5.11), što u konačnici rezultira povećanjem potrošnje koksa.

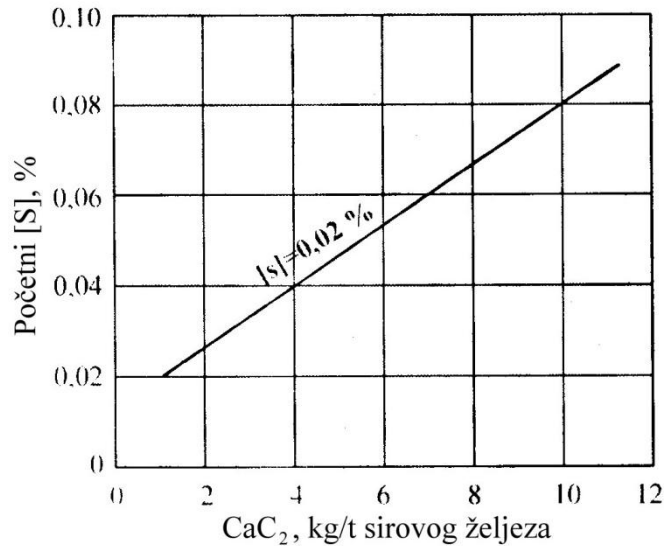
Osim odsumporavanja u visokoj peći, sirovo željezo može se odsumporiti i nakon ispusta iz visoke peći. Odsumporavanje izvan visoke peći primjenjuje se ako se zahtijeva da udio sumpora u sirovom željezu bude < 0,05 %, što se iz tehnoloških razloga ne može uvijek postići u visokoj peći ili nije ekonomično zbog povećanja potrošnje koksa i smanjenja produktivnosti.

Odsumporavanje sirovog željeza izvan visoke peći provodi se sredstvima koja imaju visok afinitet prema sumporu, a to su [2, 3]:

- Ca u obliku CaO ili CaC_2 ,
- Na u obliku Na_2CO_3 ,
- Mg u obliku metalnog magnezija.

Navedena sredstva za odsumporavanje mogu se dodati direktno u ispusni žlijeb preko kojeg se sirovo željezo ispušta iz visoke peći. Pored toga, mogu se dodati na površinu rastaljenog sirovog željeza u loncu, ali je u tom slučaju slabije odsumporavanje. Sredstva za odsumporavanje mogu se i upuhivati pomoću koplja i dušika u talinu sirovog željeza ili se mogu dodavati na površinu taline u loncu uz primjenu mješača.

Za intenzivnije odsumporavanje rijetko se primjenjuje CaO i Na_2CO_3 [2, 3]. U tom slučaju upotrebljava se CaC_2 (slika 5.14) i metalni magnezij.

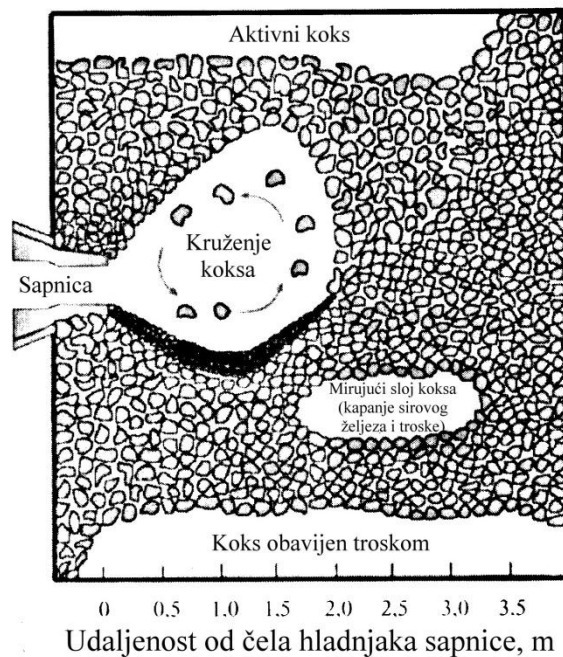


Slika 5.14. Potreban dodatak CaC₂ za sniženje početnog udjela sumpora u sirovom željezu na 0,02 % [2]

5.7 Izgaranje koksa i ostalih goriva u gnijezdu visoke peći

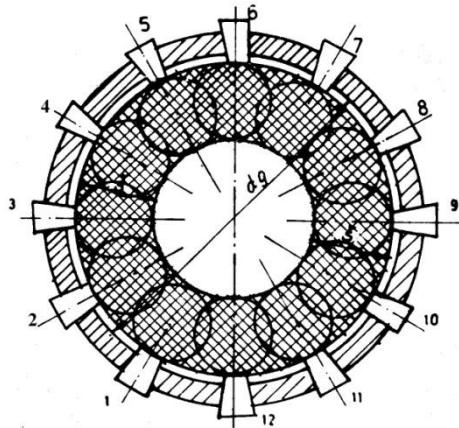
U gnijezdu visoke peći ispred sapnica odvija se izgaranje koksa. Time se dobiva toplina i reduksijski plin potrebni za odvijanje procesa u visokoj peći. Koks zagrijan na 1500 do 1600 °C dolazi ispred sapnica. Zrak potreban za izgaranje koksa predgrijava se na temperaturu od 1000 do 1300 °C i kroz sapnice dovodi u gnijezdo peći [2, 3].

Izgaranje koksa odvija se u ograničenom prostoru ispred sapnica. Taj prostor ispred svake sapnice ima oblik elipsoidno deformirane kugle („fokusa“) promjera 1200 do 1800 mm (slika 5.15) [3].



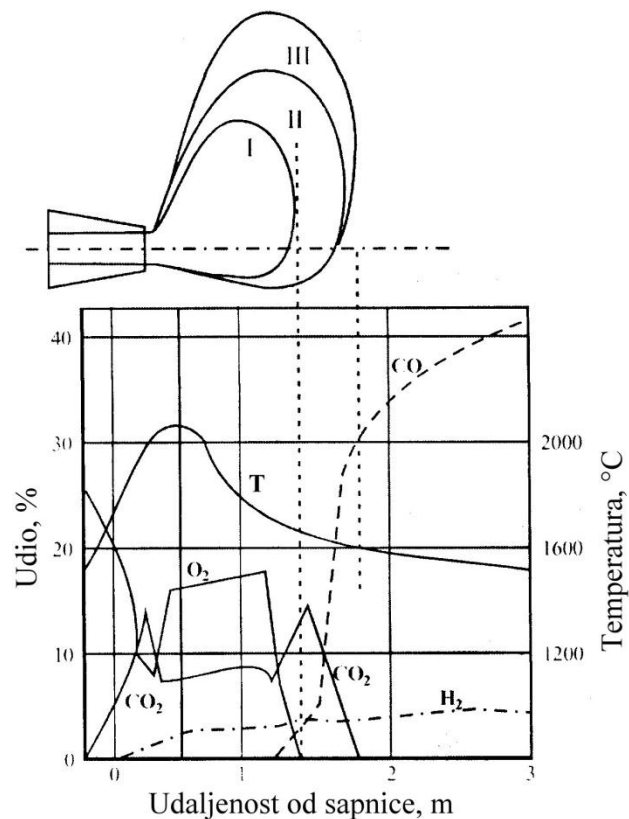
Slika 5.15. Shematski prikaz zone izgaranja [2]

Oblik i dimenzije tog prostora ovise o većem broju faktora, kao što su količina i ulazna brzina zraka, temperatura itd. Odgovarajućim razmacima između sapnica koje se ravnomjerno raspoređene po opsegu gnijezda peći i međusobnim prekrivanjem prostora za izgaranje ispred pojedinih sapnica, formira se neprekidan prsten u kojem se odvija izgaranje, a koji je udaljen 250 do 350 mm od zida gnijezda peći, te širine 1200 do 1800 mm u pravcu centra i visine peći (slika 5.16) [2, 3]. Tako formirani prostor za izgaranje zauzima 1,5 do 2,5 % ukupnog volumena peći i ~ 40 do 70 % ukupne površine gnijezda [2, 3].



Slika 5.16. Horizontalni presjek visoke peći na nivou sapnica sa izgledom zone izgaranja [3]

Na slici 5.17 shematski je prikazana zona izgaranja u gnijezdu peći te dijagram promjene sastava plina i njegove temperature.



Slika 5.17. Temperatura i sastav plina u zoni izgaranja (udio kisika u upuhanom zraku iznosi 21 %) [2]

Potpuno izgaranje, odnosno oksidacija ugljika sa kisikom iz zraka moguća je samo u prostoru koji je označen brojem I (slika 5.17), jer samo u tom prostoru egzistira kisik potreban za izgaranje, te CO₂ nastao potpunim izgaranjem ugljika. Taj prostor se naziva unutarnji dio prostora za izgaranje i njegova širina iznosi 800 do 1200 mm [2, 3]. U vanjskom dijelu prostora za izgaranje (označen brojem II) oksidacija ugljika je moguća putem redukcije CO₂ prema Boudouardovoj reakciji pri čemu nastaje CO ($\text{CO}_2 + \text{C}_k \rightarrow 2\text{CO}$). Unutarnji dio prostora za izgaranje dopire do dubine na kojoj udio kisika u plinu pada na nulu, a udio CO₂ dostiže maksimalnu vrijednost. Vanjski dio prostora za izgaranje dopire do dubine na kojoj udio CO₂ u plinu pada na nulu, a udio CO dostiže svoju maksimalnu vrijednost. Prosječna temperatura u oksidacijskom prostoru iznosi 1850 do 2100 °C, dok na granici unutarnjeg dijela prostora za izgaranje dostiže i 2300 do 2400 °C. Optimalna temperatura izgaranja kreće se od 1900 do 2100 °C. Oksidacija ugljika u ostalim dijelovima peći izvan zone sagorijevanja moguća je samo pomoću kisika koji je oslobođen iz željeznih i drugih oksida tijekom redukcije. Prostor označen brojem III predstavlja zonu pokretnog sloja koksa.

Da bi oksidacijski prostor ispred sapnica imao najpovoljniji oblik u tehnološkom smislu, potrebno je ispuniti dva uvjeta koja u najvećoj mjeri utječu na ravnomjernost temperaturnog režima i ravnomjernost raspodjele protoka plina kroz zasip [2, 3]:

- što dublje prodiranje prostora za izgaranje i oksidacijskih uvjeta prema centru peći,
- ne smije doći do prekida prstena za izgaranje između pojedinih sapnica.

U cilju ispunjenja prethodno navedenih uvjeta izlazna brzina zraka iz sapnica mora iznositi od 120 do 200 m/s [2, 3]. Pored toga, potrebno je ostvariti odgovarajuću kinetičku energiju zraka po svakoj sapnici. Na osnovi tih parametara, ukupne količine upuhanog zraka i broja sapnica određuje se optimalni promjer otvora sapnica, a kreće se od 100 do 180 mm ovisno o veličini peći [2].

Na granici prostora za izgaranje formira se redukcijski plin čiji sastav ovisi o udjelu kisika u upuhanom zraku. Ako udio kisika u upuhanom zraku iznosi 21 %, u plinu će teorijski biti 34,7 % CO i 65,3 % N₂ [2, 3]. Ukoliko je zrak obogaćen kisikom tako da njegov udio iznosi 30 %, plin će se sastojati od 46,2 % CO i 53,8 % N₂. Stvarni udio CO u reduktivnom plinu koji odlazi iz gnijezda peći uvijek će biti nešto veći od teorijske vrijednosti zbog određene količine CO koji nastaje tijekom direktne redukcije oksida željeza i ostalih oksida. Zbog toga pri udjelu kisika od 21 % u zraku, udio CO u reduktivnom plinu dostiže 41 %.

U visoku peć se uz koks mogu dodavati i druga goriva, kao što su zemni plin, mazut i ugljen. Ta goriva injektiraju se kroz sapnice u peć. Obzirom da upuhani zrak i injektirana goriva mogu sadržavati određenu količinu vlage, u redukcijskom plinu može biti prisutan i određeni udio H₂. Pored toga, određena količina vodika dobiva se i iz injektiranog zemnog plina ili mazuta. U slučaju uobičajene vlažnosti zraka, udio vodika u redukcijskom plinu iznosi 1,5 do 2 % [2, 3]. Ako se mazut injektira u peć, udio vodika u plinu kreće se oko 8 %, dok se u slučaju injektiranja zemnog plina može postići i do 13 % vodika u plinu.

Stvarni udio dušika u redukcijskom plinu kreće se od 50 do 60 % i ovisi o stvarnom udjelu CO i H₂ u plinu. Udio dušika uvijek predstavlja razliku do 100 %.

Veličina prostora za izgaranje ispred sapnica, tj. širina zone izgaranja značajno utječu na rad visoke peći [3]. Tijekom izgaranja koks se troši samo u tom prostoru koji se nalazi uz rub gnijezda, zbog čega će i silaženje zasipa iznad te zone biti najbrže [2, 3]. U središnjem dijelu gnijezda samo se mala količina koksa troši za direktnu redukciju. U slučaju malog prostora za izgaranje i uske zone izgaranja, zasip se spušta samo po periferiji. To su

nepovoljni uvjeti za postizanje ravnomjerne raspodjele protoka plina po čitavom presjeku peći.

Količina koksa koji sagori direktno ovisi o širini zone, odnosno prstena u kojem se odvija izgaranje. Iz toga slijedi da je kapacitet proizvodnje sirovog željeza direktno ovisan o širini zone izgaranja.

Na veličinu prostora za izgaranje, odnosno širinu zone izgaranja utječu svojstva koksa, količina, kinetička energija i tlak upuhanog zraka, temperatura u zoni izgaranja i režim zasipavanja peći.

Primjenom krupnijeg koksa niže poroznosti i slabije reaktivnosti, što su sve karakteristike mehanički čvrstog koksa, smanjuje se brzina izgaranja koksa, što rezultira povećanjem zone izgaranja [2, 3]. To povoljno djeluje na raspodjelu protoka plina po presjeku peći te spuštanje zasipa.

Povećanje tlaka upuhanog zraka uz povećanje njegove količine rezultira povećanjem prostora za izgaranje te proširenjem zone izgaranja. S druge strane, povećanje tlaka zraka u slučaju smanjene propusnosti zasipa koja ne dopušta povećanje količine zraka nepovoljno utječe na formiranje zone izgaranja i dovodi do poremećaja u radu peći [2, 3]. Ako periferna područja zasipa (uz zidove) imaju smanjenu propusnost za plinove, povećanje tlaka zraka rezultirati će dodatnim proširenjem zone izgaranja prema centru peći. To rezultira povećanjem centralnog hoda peći. Ukoliko centralni dio zasipa ima slabu propusnost za plinove, povećanje tlaka zraka dovodi do povećanja perifernog hoda peći.

Povećanje kinetičke energije zraka rezultira dubljim prodiranjem zraka i smanjenjem širine prostora za izgaranje ispred sapnica. Previsoka kinetička energija zraka može dovesti do prekida prstena u kojem se odvija izgaranje.

Povećanje temperature u zoni izgaranja rezultira suženjem prostora za izgaranje i pogoršanjem uvjeta za spuštanje zasipa [2, 3]. Sniženje temperature u zoni izgaranja, koje može potjecati od sniženja temperature upuhanog zraka ili povećanja količine injektiranih medija, dovodi do proširenja zone izgaranja i povoljnije raspodjele protoka plina kroz zasip. To se u praksi upotrebljava kod poremećaja u spuštanju zasipa. Snižanjem temperature upuhanog zraka (ili upuhivanje hladnog zraka) brzo se proširi zona izgaranja i eliminira poremećaj u spuštanju zasipa. Međutim, radi smanjenja potrošnje koksa i povećanja produktivnosti mora se konstantno održavati visoka temperatura u zoni izgaranja primjenom visoke temperature upuhanog zraka ili visokog udjela kisika u zraku. Da bi se u tom slučaju dobila široka zona izgaranja potrebno je konstantno dodavati rashladne medije, tj. vodenu paru ili injektirati goriva u zonu izgaranja.

Režim zasipavanja također utječe na formiranje zone izgaranja. Primjenom različitih režima zasipavanja u cilju poboljšanja plinske propusnosti perifernih ili centralnog dijela zasipa utječe na proširenje ili suženje zone izgaranja.

5.8 Oksidacija željeza i ostalih elemenata u zoni oksidacije

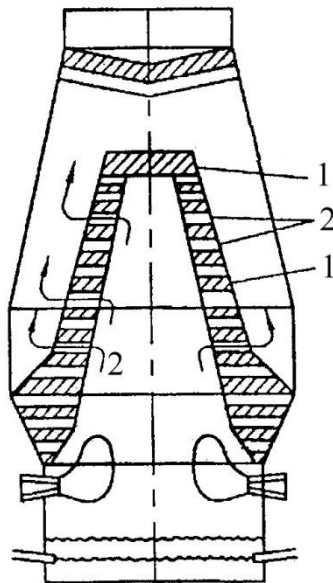
Kapljice tekućeg metala padaju kroz zonu oksidacije ispred sapnica. Zbog toga u zoni oksidacije, osim izgaranja ugljika, dolazi do ponovne oksidacije već reduciranih elemenata otopljenih u sirovom željezu, jer plinska faza sadrži određeni udio slobodnog kisika koji potječe iz upuhanog zraka (slika 5.17) [1 - 3]. Stupanj oksidacije ovisi o afinitetu elemenata prema kisiku. Oksidi željeza, silicija i mangana ostaju na površini kapljica tekućeg metala, a CO nastao oksidacijom ugljika otopljenog u sirovom željezu odlazi u plinsku fazu [1]. Konačni sastav sirovog željeza formira se tek u gnijezdu jer se dio novonastalih oksida ponovo reducira ugljikom iz koksa ispod zone oksidacije.

Tijekom oksidacije željeza, silicija i mangana ispred sapnica oslobađa se određena količina topline koja je po iznosu jednaka toplini utrošenoj za njihovu redukciju u višim dijelovima peći [1]. Zbog toga raste temperatura ispred sapnica. Međutim, ponovna redukcija novonastalih oksida ispod zone oksidacije umanjuje taj učinak.

5.9 Kohezijska zona

Položaj i oblik kohezijske zone, odnosno „zone omekšavanja“ (tj. plastičnosti) zasipa regulira protok plina i njegovu raspodjelu u peći, jer kohezijska zona ima slabu propusnost za plinove [1, 2]. Iznad te zone nalazi se zona komadastog materijala, dok se ispod te zone, u nižem dijelu peći, nalazi koks, ostaci krutog zasipa i tekuće sirovo željezo.

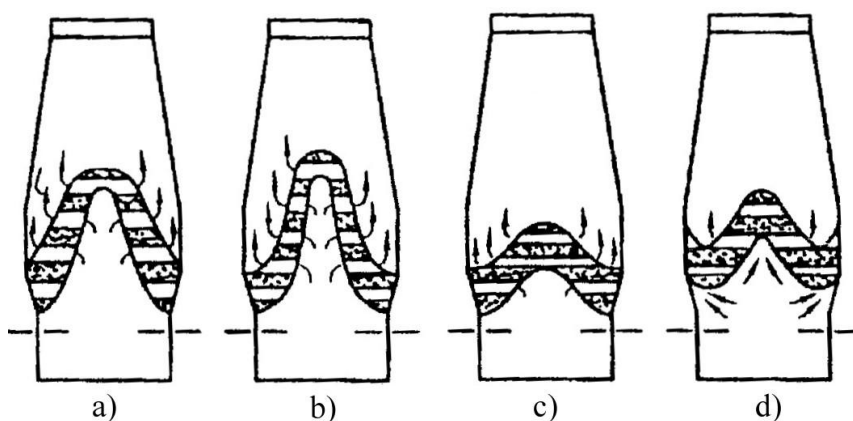
Tijekom kretanja prema dolje kroz peć, slojevi rude (sintera ili peleta) zagrijavaju se do temperature omekšavanja i prijelaza u plastično stanje. Obzirom da im se u tom slučaju smanjuje čvrstoća, pod pritiskom zasipa dolazi do njihovog sabijanja i zgušnjavanja, što značajno otežava prolaz plina. Između tih plastičnih slojeva nalaze se slojevi koksa. Ti prstenasti slojevi koksa, koji se nalaze između plastičnih slojeva rude, čine tzv. „koksne otvore“ kroz koje prolaze plinovi (slika 5.18). Broj i oblik „koksni otvora“ te svojstva koksa određuju ukupan otpor protoku plina po presjeku peći.



Slika 5.18. Kohezijska zona u visokoj peći (1 – plastični sloj, 2 – „koksni otvori“) [1]

Veličina „koksni otvora“, njihov udio u zoni plastičnosti, oblik i položaj u stupu zasipa ovise o raspodjeli materijala na ždrijelu peći, tj. debljini sloja materijala koji se dodaje, redoslijedu dodavanja materijala u peć, obliku sloja materijala koji se dodaje, a koji ovisi o granulometrijskom sastavu, fizičkim svojstvima koksa itd. [1]. S druge strane, raspored materijala na ždrijelu ovisi o obliku i položaju zone plastičnosti. To znači da se može utjecati na oblik, debljinu i položaj kohezijske zone.

Obzirom da kohezijska zona utječe na protok plina i njegovu raspodjelu u peći, direktno utječe i na njenu proizvodnost. Na slici 5.19 prikazani su različiti oblici kohezijske zone i pripadajuće kretanje plinova u visokoj peći.



Slika 5.19. Različiti oblici kohezijske zone i kretanje plinova u visokoj peći: a) Λ -oblik sa više „koksni otvora“, b) suženi Λ -oblik, c) horizontalna kohezijska zona, d) W-oblik kohezijske zone [1]

U kohezijskoj zoni prikazanoj na slici 5.19a prisutan je velik broj „koksni otvora“, što omogućuje dobru propusnost za plinove [1]. Budući da se kohezijska zona nalazi blizu zida peći, prisutno je visoko toplinsko opterećenje obzida donjeg dijela trupa peći. Pored toga, tanje su zone komadastog (krupnijeg) materijala gdje se odvija indirektna redukcija [1, 2]. Zbog toga je nizak stupanj iskorištenja plina, što znači i veća potrošnja koksa. Za taj oblik kohezijske zone karakteristična je visoka produktivnost, mogućnost postizanja visokog udjela silicija u sirovom željezu i povećana sklonost ka izgaranju sapnica.

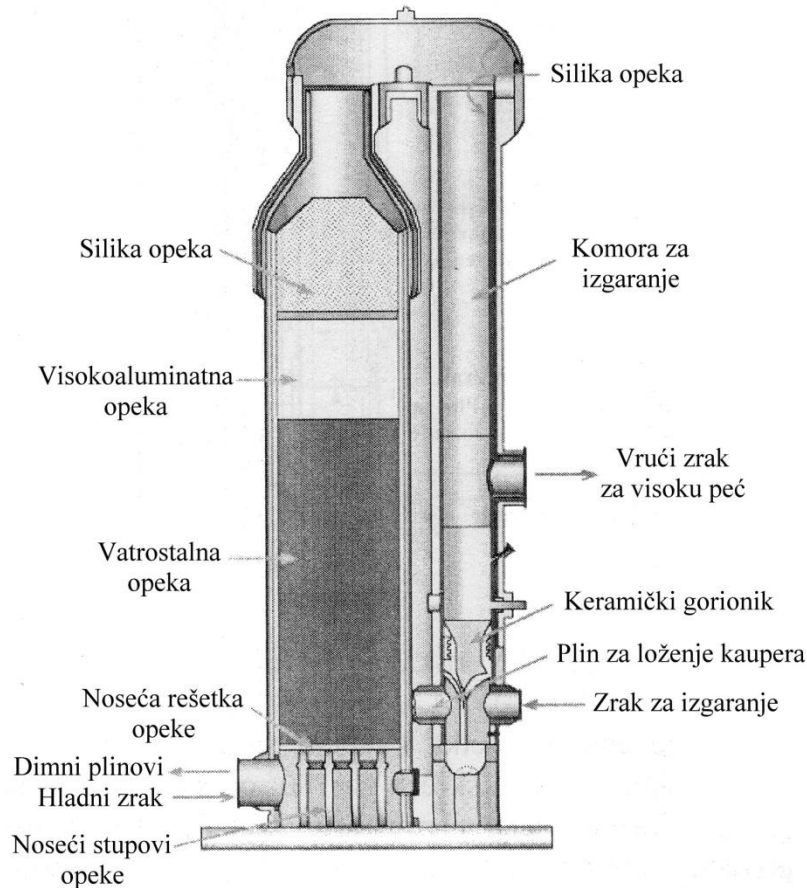
Kohezijska zona prikazana na slici 5.19b također ima konusni oblik i brojne „koksne otvore“, ali je srednji dio sužen u odnosu na kohezijsku zonu prikazanu na slici 5.19a. Zbog takvog oblika niže je toplinsko opterećenje obzida trupa. Zona komadastog materijala je u ovom slučaju veća, što omogućuje visok stupanj iskorištenja redukcijskog plina, a time i manju potrošnju koksa [1, 2]. Također je povećana sklonost ka izgaranju sapnica [2]. Ovaj oblik kohezijske zone je najpovoljniji uz uvjet da se upotrebljava kvalitetan koks.

Kohezijska zona prikazana na slici 5.19c smještena je gotovo horizontalno i ima mali broj „koksni otvora“, a samim tim i slabu propusnost za plinove [1, 2]. Za takav oblik kohezijske zone karakteristična je niska proizvodnost, povišen stupanj iskorištenja redukcijskog plina, niža potrošnja koksa i niži udio silicija u sirovom željezu [2].

Kohezijska zona prikazana na slici 5.19d ima manji broj „koksni otvora“, ali je propusnost za plinove veća nego u slučaju kohezijske zone prikazane na slici 5.19c. Pokazatelji rada peći su kao u slučaju kohezijske zone prikazane na slici 5.19c, s tim da je visoko toplinsko opterećenje obzida sedla.

5.10 Predgrijavanje zraka potrebnog za izgaranje koksa

U cilju smanjenja potrošnje koksa i intenzifikacije procesa taljenja, zrak koji se upuhuje kroz sapnice prethodno se predgrijava u uređajima koji se nazivaju kauperi. Kauperi su cilindričnog oblika sa ravnim dnom i zakrivljenim gornjim dijelom (slika 5.20). Vanjski plašt je izrađen od niskolegiranog čelika, a iznutra su obzidani vatrostralnim materijalom.



Slika 5.20. Okomiti presjek suvremenog kaupera [2]

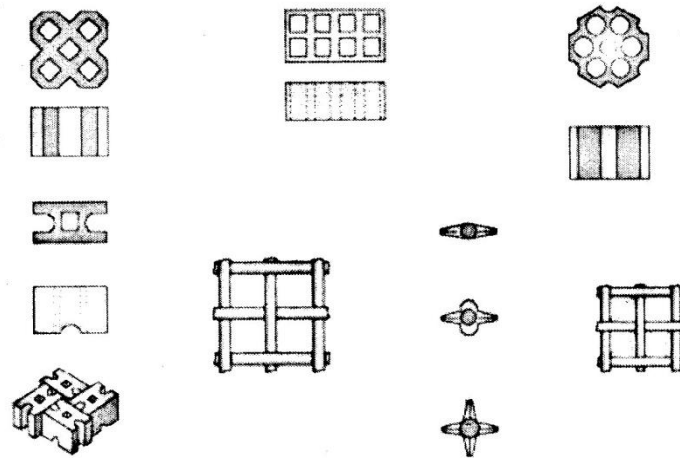
Kauper se u osnovi sastoji od dva dijela. Jedan dio čini prostor za izgaranje plina koji izlazi iz visoke peći na vrhu, a prije ulaza u kauper se pročišćava. Prostor za izgaranje plina proteže se od dna do vrha kaupera i izveden je u obliku širokog kanala [2]. U drugom dijelu kaupera predgrijava se zrak koji se upuhuje u visoku peć. Taj dio je izveden u obliku saće, tj. prostorne rešetke s velikim brojem uskih kanala, što je postignuto primjenom vatrostralnih opeka specijalnog oblika (slika 5.21).

Kauper se može nalaziti u jednom od sljedećih režima rada [2]:

- zagrijavanje (loženje),
- hlađenje,
- „zapakiran“ (u stajanju - rezerva).

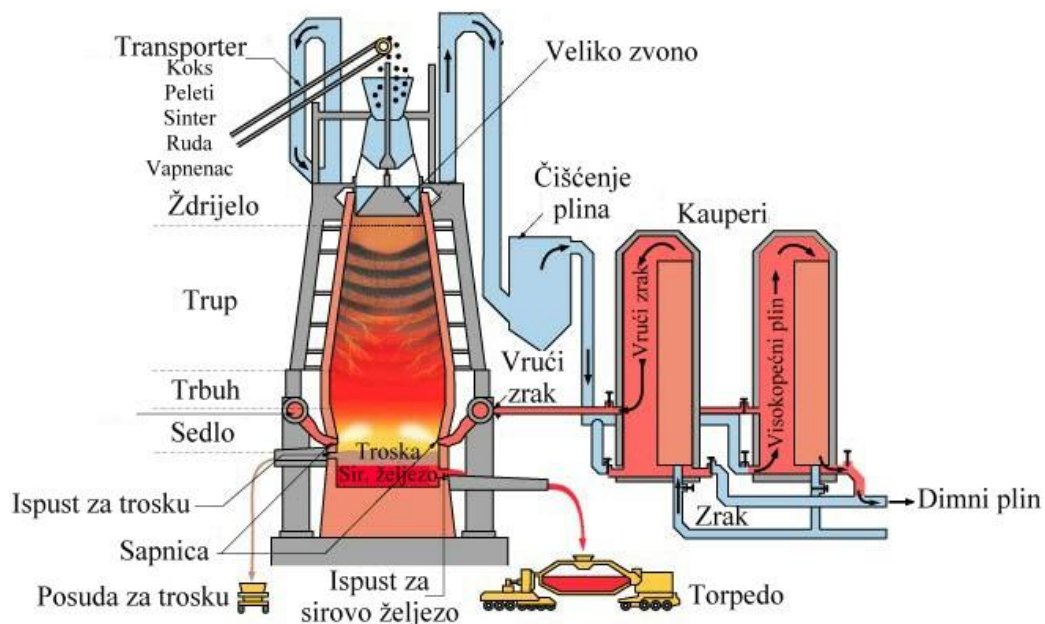
U periodu loženja (ili zagrijavanja) kroz prostornu rešetku, tj. saće prolaze vrući plinovi koji su nastali izgaranjem visokopećnog plina i zagrijavaju je. Dimni plinovi potom napuštaju kauper sa temperaturom od ~ 300 °C [2]. Vrući plinovi kreću se odozgo prema dnu. U periodu hlađenja kroz zagrijanu prostornu rešetku prolazi hladni zrak i to odozdo prema gore. Pri tome se zraka zagrijava na temperaturu od 1000 do 1300 °C i tako predgrijan upuhuje kroz

sapnice u gnijezdo visoke peći. Kauper može biti i isključen (zapakovan), tj. potpuno odvojen od zračnog i plinskog sustava te dimnog kanala.



Slika 5.21. Poprečni presjek vatrostalnih opeka za izradu saća, tj. prostorne rešetke u kauperu [2]

U praksi se primjenjuje naizmjenični rad kaupera, kod kojeg je jedan kauper u fazi hlađenja, a istovremeno se zagrijavaju dva ili tri kaupera [2]. Visoke peći manjeg i srednjeg kapaciteta imaju 3 kaupera, dok peći većeg kapaciteta imaju 4 kaupera. Na slici 5.22 shematski je prikazana povezanost kaupera i visoke peći tijekom rada. Može se vidjeti da je kauper koji se nalazi bliže visokoj peći u fazi hlađenja i u tom slučaju daje potrebi predgrijani zrak za izgaranje koksa u visokoj peći. Drugi kauper je u fazi zagrijavanja.

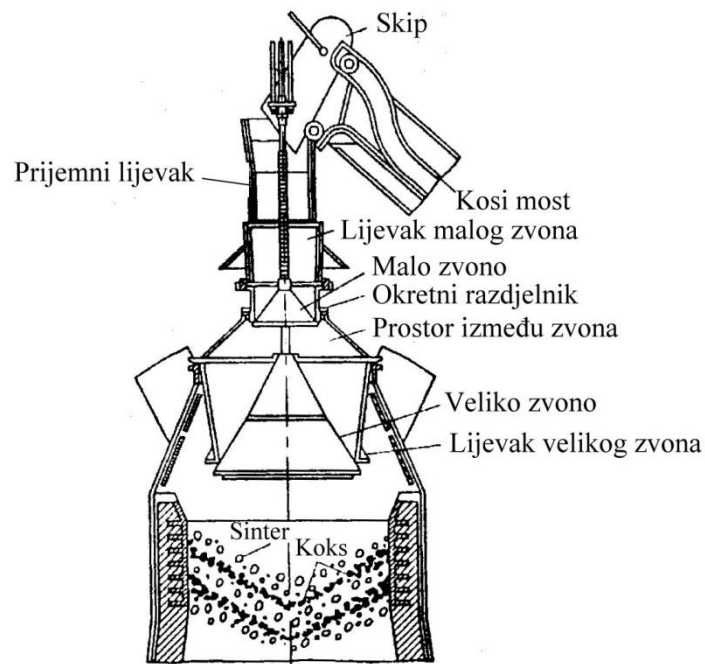


Slika 5.22. Tehnološka shema povezanosti kaupera i visoke peći u radu [11]

Dimni plinovi koji napuštaju kauper u fazi loženja imaju temperaturu od ~ 300 °C. U novije vrijeme se ti odlazeći dimni plinovi iz kaupera upotrebljavaju za predgrijavanje zraka koji se upuhuje u kauper u fazi loženja radi izgaranja visokopećnog plina.

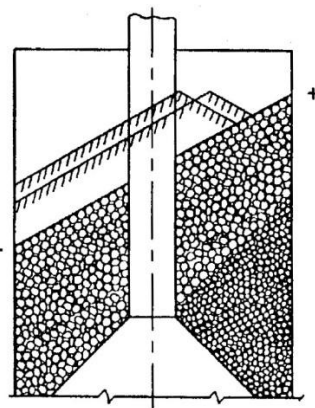
5.11 Zasipni uređaji

Sklop mehaničkih uređaja koji zatvaraju ždrijelo visoke peći i pomoću kojih se zasipni materijali ulažu u peć naziva se zasipni uređaj. Tijekom ulaganja materijala uređaj za punjenje treba spriječiti izlaz prašine i plinova u atmosferu [1, 2]. Pored toga, mora osigurati takav raspored materijala u ždrijelu peći koji omogućuje optimalan raspored plina po presjeku peći. Na slici 5.23 shematski je prikazan standardni zasipni uređaj sa dva zvona i pripadajućim elementima.



Slika 5.23. Standardni zasipni uređaj sa dva zvona po McKeeju [1]

Materijal se do vrha peći doprema pomoću skipa i ubacuje u prijemni lijevak. Pri tome se u lijevku malog zvona ubačeni materijal neravnomjerno raspoređuje po količini i krupnoći (slika 5.24).

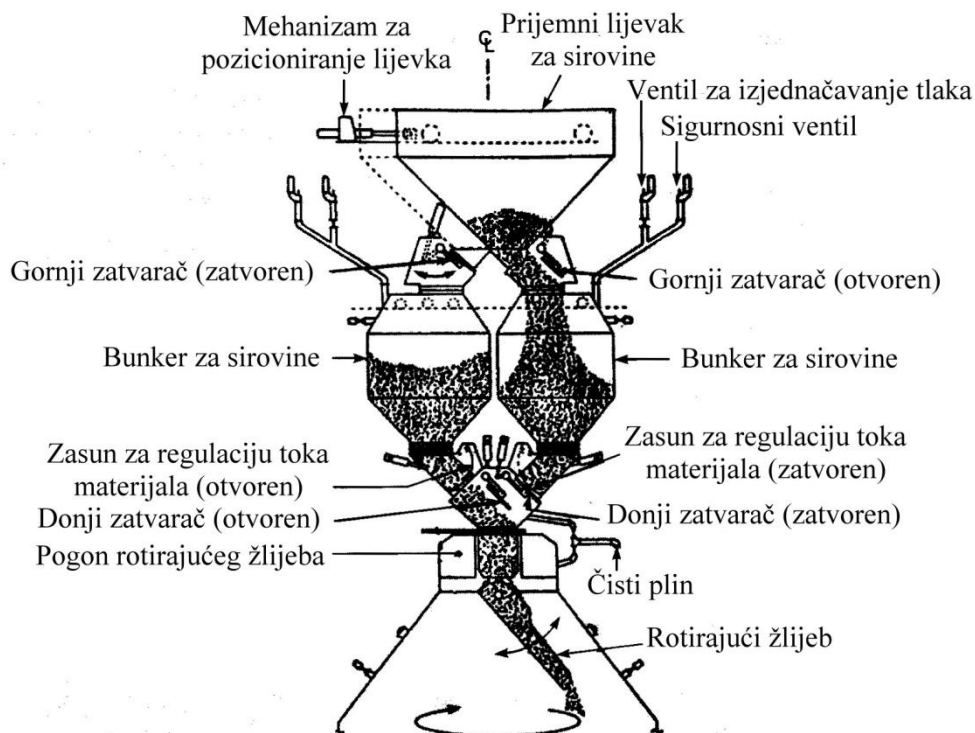


Slika 5.24. Shematski prikaz raspodjele materijala u lijevku malog zvona [1]

Na strani na kojoj se ubacuje materijal stvara se viši sloj materijala s većim udjelom sitnijih frakcija na grebenu (+). Sloj materijala na suprotnoj strani prijemnog lijevka je niži (-) i

uglavnom se sastoji od krupnijih komada. Ako bi se tako raspoređen materijal spuštanjem malog zvona ispuštao na veliko zvono, a potom spuštanjem velikog zvona ubacivao u visoku peć, na jednoj strani peći prevladavala bi sitnija mješavina i viši slojevi, a na suprotnoj strani nalazili bi se krupniji komadi i niži slojevi. Na taj način narušilo bi se ravnomjerno kretanje mješavine i plinova u peći. Veća količina plina kretala bi se kroz dio gdje su prisutni krupniji komadi mješavine zbog manjeg otpora. Da bi se to izbjeglo, okretni razdjelnik se zajedno s lijevkom malog zvona pomoću elektromotora i zupčanika okreću oko vertikalne osi za određeni kut (0, 60, 120, 180, 240, 300 °) [1]. Prema tome, funkcija razdjelnika je da materijal u lijevku malog zvona nakon ubacivanja iz skipa i prije otvaranja malog zvona, okrene oko vertikalne osi malog zvona za određeni kut, što se postiže zajedničkim okretanjem lijevka, malog zvona i zasipa [3]. Malo zvono otvara se nakon svakog dopremljenog skipa, dok se veliko zvono otvara nakon većeg broja skipova, tj. nakon svakog zasipa (obično 4 do 6 skipova) [2]. Jedan zasip obuhvaća sve zasipne komponente: koks, ruda, sinte, peleti, talitelji i ostali dodatci u tehnološko potrebnim i proračunatim količinama [2].

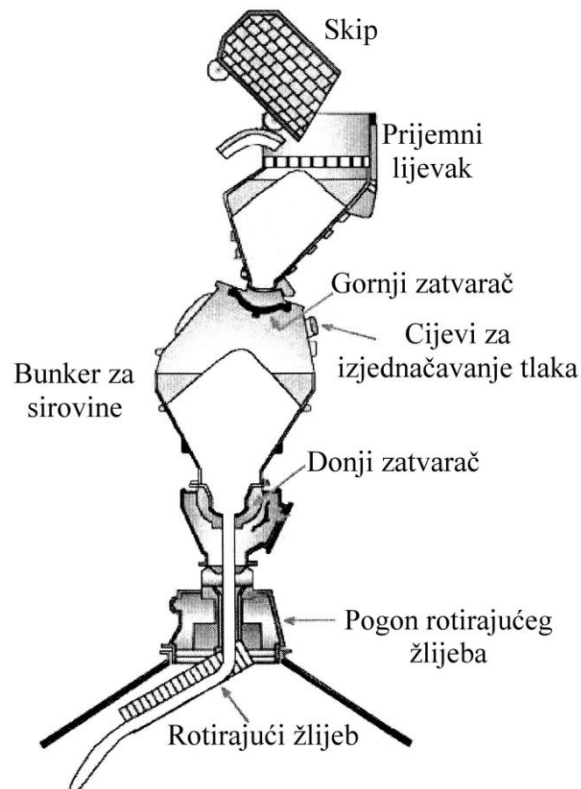
Primjenom zasipnih uređaja sa dva zvona ne može se postići zadovoljavajuća raspodjela zasipa i protoka plina na suvremenim i visokoproduktivnim visokim pećima [2, 5]. Zbog toga se na takvim pećima primjenjuju zasipni uređaji bez zvona s rotirajućim žlijebom, poznati kao Paul Wurth zasipni uređaji. Na slici 5.25 prikazan je zasipni uređaj sa dva bunkera i bez zvona. Bunker za zasipne materijale naizmjenično se pune i prazne. Pomoću zatvarača na dnu bunkera, ukupna količina koksa ili rudnih materijala iz jednog bunkera ispušta se u nepokretni dvojni žlijeb i preko centralnog lijevka i rotirajućeg žlijeba u peć [2, 3]. Kut nagiba žlijeba prema vertikali može se podešavati.



Slika 5.25. Zasipni uređaj sa dva bunkera i bez zvona (Paul Wurth zasipni uređaj) [5]

Zasipni uređaj tipa Paul Wurth je vrlo povoljan kada se zasip doprema na peć pomoću gumenog transportera, tj. transportne trake umjesto skipovima, što je danas vrlo čest slučaj na novoizgrađenim pećima [3].

U novije vrijeme se na pećima srednjeg volumena ugrađuju zasipni uređaji s jednim bunkerom i bez zvona (slika 5.26).

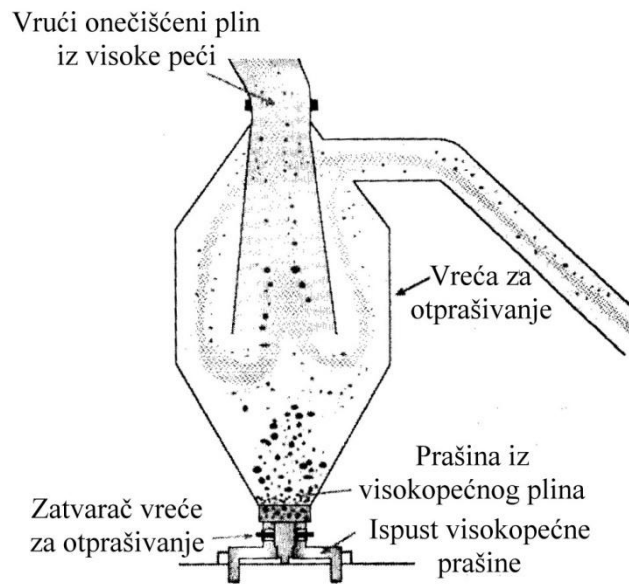


Slika 5.26. Zasipni uređaj s jednim bunkerom i bez zvona [2]

5.12 Čišćenje visokopećnog plina

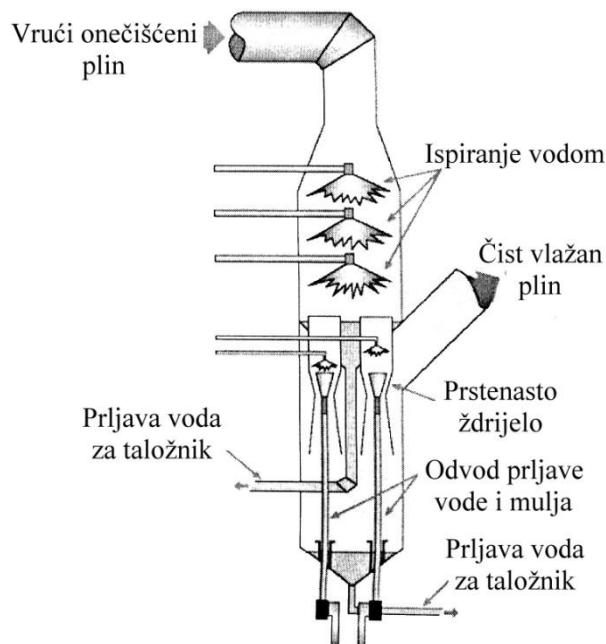
Tijekom proizvodnje sirovog željeza u visokoj peći nastaje 1500 do 1700 Nm³ plina po toni tekućeg sirovog željeza [5]. Njegova ogrjevna vrijednost (toplinska moć) kreće se od 3500 do 4000 kJ/Nm³ [5]. Međutim, plin koji izlazi na vrhu peći sa temperaturom od 150 do 300 °C, tj. iz ždrijela sadrži veliku količinu prašine. Prašina sadrži čestice rude, sintera, talitelja, oksida mangana i silicija i reakcijskih produkata (amorfni ugljik nastao Bellovom reakcijom), zatim cink, olovo, alkalijske spojeve itd. [2]. Veličina čestica prašine obično se kreće od nekoliko μm do 2,0 mm. Prije upotrebe visokopećnog plina u kauperima i ostalim zagrijevanim agregatima mora se smanjiti udio prašine, jer negativno utječe na njihov rad.

Za čišćenje visokopećnog plina upotrebljavaju se različiti sustavi, a mogu se klasificirati u dvije skupine: mokri i suhi sustavi za čišćenje plina. U praksi je više zastupljeno mokro čišćenje visokopećnog plina. Iznad ždrijela, a ispod lijevka velikog zvona smješteni su otvori kroz koje se odvođe plinovi s prašinom iz visoke peći. Onečišćeni plin se sakuplja u jedan zajednički cjevovod i odvodi u hvatač prašine (vreća za otprašivanje) gdje se provodi grubo pročišćavanje plina od prašine (slika 5.27). Hvatač prašine također je prvi stupanj u čišćenju plina suhim postupkom. Stupanj pročišćavanja visokopećnog plina u hvataču prašine iznosi 60 do 70 %, što znači da će visokopećni plin koji sadrži 20 do 25 g/Nm³ prašine na ulazu u hvatač prašine sadržavati 4 do 6 g/Nm³ prašine na izlazu iz hvatača prašine [5].



Slika 5.27. Grubo pročišćavanje visokopećnog plina (vreća za otprašivanje) [2]

Nakon grubog pročišćavanja plin se odvodi u skruber (slika 5.28). U skruberu se prašina uklanja pomoću vode pod visokim tlakom.



Slika 5.28. Mokro pročišćavanje plina u skruberu [2]

Visokopećni plin koji sadrži 4 do 6 g/Nm³ prašine na ulazu u skruber sadržavati će ~ 5 mg/Nm³ prašine na izlazu iz skruberu [5]. Obzirom da se za čišćenje upotrebljava voda, nakon izlaza iz skruberu potrebno je smanjiti udio vode u plinu na manje od 5 g/Nm³ plina.

U skruberu se postiže visok stupanj čišćenja plina. Međutim, prisutan je značajan pad tlaka i temperature plina, te nastaje velika količina otpadne vode.

Kod suhog načina čišćenja visokopećnog plina upotrebljavaju se vrećasti filtri ili elektrofiltri (elektrostatski taložnici) [5]. Princip pročišćavanja plina pomoću elektrofiltara sastoji se u tome da se plin provodi između dviju elektroda kroz električno polje visokog

napona (60000 do 100000 V) [10]. Pod djelovanjem jedne od elektroda dolazi do ionizacije čestica prašine, koje potom privlači druga elektroda, gdje se neutraliziraju i talože.

Suhim postupkom čišćenje plina potpuno se eliminira upotreba vode za čišćenje, pojednostavljuje povrat prašine koja je uklonjena iz plina i omogućuje iskorištenje topline plina. Pored toga, pad tlaka plina tijekom čišćenja je niži nego u mokrom sustavu za čišćenje.

Najnovija tehnologija suhog pročišćavanja podrazumijeva uz elektrofiltre primjenu Venturi cijevi.

5.13 Intenzifikacija procesa proizvodnje sirovog željeza u visokoj peći

Intenzifikacija podrazumijeva poduzimanje određenih mjera u cilju poboljšanja proizvodnih i tehnoloških rezultata procesa proizvodnje sirovog željeza u visokoj peći. Sve mjere u konačnici direktno ili indirektno doprinose poboljšanju dva osnovna pokazatelja [2, 3]:

- povećanje produktivnosti peći, i
- smanjenje specifične potrošnje koksa po toni sirovog željeza.

Smanjenje specifične potrošnje koksa u većini slučajeva rezultira istovremenim povećanjem produktivnosti peći. S druge strane, mjere koje se poduzimaju u cilju poboljšanja produktivnosti mogu rezultirati smanjenjem, ali i povećanjem specifične potrošnje koksa.

Načini intenzifikacije, obzirom na mjesto primjene i djelovanje mogu se podijeliti na [2, 3]:

- intenzifikaciju putem povećanja udjela željeza u rudi i zasipu,
- intenzifikaciju putem metalurške pripreme zasipa i poboljšanja njegovih redukcijskih svojstava,
- intenzifikaciju putem fizikalne pripreme zasipa, što rezultira poboljšanjem plinsko-dinamičkih uvjeta za redukciju zasipa i poboljšanjem propusnosti zasipa za plin,
- intenzifikaciju putem promjene parametara i uvjeta upuhivanja zraka u cilju poboljšanja temperaturnih i toplinskih uvjeta u gnijezdu peći, te zamjenom metalurškog koksa drugim gorivima i reducensima.

5.13.1 Intenzifikacija procesa putem povećanja udjela željeza u rudi i zasipu

Povećanje udjela željeza u zasipu rezultira povećanjem izvotka iz zasipa, intenzifikacijom procesa (jer dovodi do smanjenja specifične potrošnje koksa), te smanjenjem količine troske uz istovremeno povećanje produktivnosti [2, 3]. To se može postići samo smanjenjem udjela krutih ili isparljivih komponenti jalovine (CO_2 , H_2O). Smanjenje krute jalovine postiže se primjenom bogatih ruda, oplemenjivanjem, te primjenom koncentrata. Udio isparljive jalovine može se smanjiti primjenom odgovarajućih metalurških, toplinskih postupaka obogaćivanja, primjenom pržene rude ili bazičnog, odnosno samotaljivog sintera [2, 3].

5.13.2 Intenzifikacija procesa putem metalurške pripreme (oplemenjivanja) zasipa

Sinteriranje i peletiranje su dva osnovna procesa metalurške pripreme zasipa. Tim se postupcima okrupnjava ruda i na taj način omogućuje prerada sitnozrnatih ruda i zasipa koji se inače ne bi mogli upotrijebiti.

Sinteriranjem i peletiranjem dobiva se krupnozrnat zasip koji zbog boljih plinsko-dinamičkih svojstava omogućuje bolju propusnost za plin, a time i veću produktivnost peći. Pored toga, postoje dodatne metalurške prednosti sintera i peleta u odnosu na sirovi zasip, a koje dovode do sniženja potrošnje koksa i povećanja produktivnosti [2, 3]:

- sve isparljive jalovinske komponente rude (CO_2 i H_2O) izdvojene su tijekom sinteriranja ili peletiranja, odnosno izvan visoke peći, što istovremeno rezultira povećanjem udjela željeza u zasipu. Pored toga, tim procesima se izdvaja CO_2 iz vapnenca, dakle izvan visoke peći,
- sitnija zrnovitost rude i vapnenca, te njihova bolja pomiješanost u mješavini za sinteriranje i peletiranje omogućuju povoljnije uvjete za stvaranje kalcijevih silikata, nego što je to u visokoj peći kod krupnije granulacije. U visokoj peći stvaranje tih mineralnih spojeva je moguće samo kontaktom primarne fajalitne troske i krupnijih komada rude. Formiranje kalcijevih silikata i kalcijevih ferita izvan visoke peći omogućuje da zasip u peći ostane u krutom stanju do viših temperatura, a potom naglo pređe u tekuće stanje. To omogućuje da se smanji zona plastičnog zasipa, čime se smanjuje otpor zasipa za prolaz plina i postiže veći intenzitet izgaranja koksa. S druge strane, to omogućuje da se oksidi željeza zadrže u krutom stanju do visokih temperatura, čime se stvaraju povoljni uvjeti za indirektnu redukciju,
- sinter i peleti se vrlo dobro reduciraju, što omogućuje da se ostvari visok stupanj indirektno redukcije i niža specifična potrošnja koksa. Visoka reduktivnost sintera i peleta proizlazi iz formiranja kalcijevih silikata i kalcijevih ferita i s tim povezanog zadržavanja željeza do visokih temperatura u obliku Fe_2O_3 , tj. u obliku oksida koji se najlakše reducira. S druge strane, visoka mikroporoznost i makroporoznost sintera i peleta omogućuje lakši pristup redukcijskom plinu u njihovu unutrašnjost, što također doprinosi visokoj reduktivnosti.
- tijekom sinteriranja i peletiranja bazičnih ili samotaljivih zasipa uklanja se do 85 % sulfidnog i do 60 % sulfatnog sumpora, što u konačnici rezultira smanjenjem potrošnje koksa u visokoj peći.

Prevođenjem sirovog zasipa u sinterirani, kod istog izvatka iz zasipa, produktivnost visoke peći može se povećati za minimalno 25 do 30 % uz istovremeno smanjenje potrošnje koksa do 20 % [3].

Povećanje produktivnost visoke peći i smanjenje specifične potrošnje koksa može se postići primjenom metaliziranog zasipa [2, 3]. Kod metaliziranog zasipa jedan njegov dio je predreduciran do metalnog željeza, a ne samo do Fe_3O_4 ili FeO [2, 3]. U slučaju Fe_2O_3 dio metalizacije je ostvaren samo kada je stupanj predredukcije veći od 30 % [3]. Potrošnja koksa može se smanjiti u slučaju primjene metaliziranog zasipa samo ako željezo dolazi u visoku peć kao potpuno reducirano. Treba imati na umu da će u tom slučaju ukupno potrošena toplina za proizvodnju sirovog željeza, koja predstavlja sumu topline potrošene za proces metalizacije izvan visoke peći i topline potrošene u visokoj peći za taljenje biti uvijek veća od topline utrošene za istovremenu redukciju i taljenje u visokoj peći [3]. Međutim, metalizacija zasipa izvan visoke peći omogućuje primjenu drugih jeftinijih goriva umjesto koksa, kao što su zemni plin i ugljeni koji nisu za koksiranje.

Primjena metaliziranog zasipa u visokoj peći rezultira određenim promjenama u tehnologiji i režimu rada peći [2, 3]:

- smanjuje se potrošnja ugljika za direktnu redukciju,
- izostaje dio indirektna redukcije FeO sa CO, zbog čega se smanjuje udio CO₂ u plinu i korištenje CO u temperaturnom području iznad 900 do 950 °C. Zbog toga dolazi do povećanja redukcijskog potencijala plina, što omogućuje bolje korištenje plina ispod navedenih temperatura i povećanje indirektna redukcije ostalih lakše reaktivnih oksida,
- smanjuje se intenzitet potrošnje i prijelaza topline u zoni visokih temperatura zbog sniženja udjela direktne redukcije,
- poboljšavaju se plinsko-dinamički uvjeti zbog smanjenja prašine,
- smanjuje se količina fajalitne primarne troske zbog odsutnosti Fe₃O₄ i FeO u metaliziranom zasipu. Zona formiranja te troske pomjera se prema višim temperaturama i gnijezdu peći, čime se smanjuje zona plastičnog materijala i poboljšavaju plinsko-dinamički uvjeti.

Istraživanja su pokazala da svakih 10 % metalizacije zasipa rezultira povećanjem produktivnosti visoke peći za 4 do 7 % i smanjenjem potrošnje koksa za 5 do 7 % [3].

5.13.3 Intenzifikacija procesa poboljšanjem plinsko-dinamičkih svojstava zasipa i drugih plinsko-dinamičkih uvjeta

U ovu skupinu spadaju sve mjere pomoću kojih se poboljšanjem granulometrijskog sastava zasipa poboljšavaju njegova plinsko-dinamička svojstva, zatim mjere kojima se smanjuje dinamički otpor zasipa za protok plinova, te mjere kojima se postiže povoljnija raspodjela protoka redukcijskog plina u peći. Najčešće primjenjivani načini intenzifikacije procesa na tim poljima su [2, 3]:

- fizikalna priprema zasipa, tj. postizanje optimalnog granulometrijskog područja zasipa drobljenjem i klasiranjem, te uklanjanje svih sitnih frakcija koje nepovoljno utječu na njegovu plinsku propusnost,
- optimalni režim zasipavanja. Ostvariti najpogodniji raspored komponenti zasipa i granulometrijski sastav po presjeku ždrijela primjenom najpovoljnije težine jednog zasipa, primjenom najpovoljnijeg redoslijeda zasipavanja, najpovoljnijim radijalnim smještajem grebena zasipa, primjenom najpovoljnijeg nivoa zasipa i primjenom najpovoljnije raspodjele zasipa po kružnicama (rad razdjelnika na uređaju za zasipavanje). Time se osigurava najpovoljnija raspodjela protoka plina po vodoravnim i okomitim presjecima peći,
- optimalni temperaturni režim gnijezda i formiranje optimalnog oblika zone izgaranja. Primijeniti najpovoljnije parametre injektiranja (količina injektiranih goriva, količina pare, udio kisika u zraku) i maksimalno moguću temperaturu zraka u cilju formiranja temperaturno i dimenzijski optimalne zone izgaranja, koja omogućuje maksimalni kapacitet izgaranja koksa, formiranje optimalnog temperaturnog režima po horizontalnim i vertikalnim presjecima zasipa, te formiranje optimalne raspodjele toka plina,
- primjena visokog tlaka na ždrijelu. U tom se slučaju, kod iste mase i količine upuhanog zraka i iste količine izgorjelog koksa u jedinici vremena, smanjuje stvarni volumen plina zbog fizikalnih zakonitosti ($p \cdot V = konst.$). Smanjenje volumena i brzine protjecanja plina omogućuje bolju raspodjelu i bolje uvjete za kemijsko korištenje plina, veće opterećenje gnijezda i povećanje količine izgorjelog koksa uz zadržavanje

istih volumena i brzina plina. Prema tome, povećanjem tlaka na ždrijelu povećava se produktivnost i smanjuje potrošnja koksa. Istraživanja su pokazala da povećanje tlaka na ždrijelu za $0,01 \text{ N/mm}^2$ (0,1 bar) rezultira povećanjem produktivnosti za 0,5 do 1,5 % i smanjenjem potrošnje koksa za 0,3 do 1,0 % [3]. Zbog toga se danas sve visoke peći grade tako da mogu raditi s tlakom na ždrijelu od $0,15$ do $0,35 \text{ N/mm}^2$ (1,5 do 3,5 bara) [2].

- ujednačavanje granulometrijskog i kemijskog sastava zasipa, čime se poboljšavaju plinsko-dinamička svojstva zasipa i postiže metalurška i toplinska stabilnost procesa.

5.13.4 Intenzifikacija procesa poboljšanjem uvjeta i parametara upuhivanja zraka

Povećanje temperature zraka

Povećanje temperature zraka omogućuje smanjenje količine ugljika koji izgori ispred sapnica, a time i koksa, jer se u peć dovodi dodatna količina topline. Pored toga, povećava se produktivnost visoke peći. Smanjenje potrošnje koksa zbog povećanja temperature upuhanog zraka rezultira nizom pozitivnih učinaka [2, 3]:

- smanjuje se količina pepela unesenog koksom, količina troske i sumpora, a time i toplina potrebna za zagrijavanje troske i prevođenje sumpora u trosku,
- smanjuje se potrošnja zraka, a time i unos vlage, što u konačnici rezultira smanjenjem topline potrebne za disocijaciju vlage ispred sapnica,
- smanjuje se količina plina po toni sirovog željeza, što omogućuje bolje iskorištenje toplinskog i kemijskog potencijala plina na temperatura do $950 \text{ }^\circ\text{C}$.

Povećanje temperature upuhanog zraka ima i neke negativne učinke [2, 3]:

- budući da se smanjuje količina plina, pogoršavaju se uvjeti za indirektnu redukciju, što u konačnici rezultira povećanjem stupnja direktne redukcije,
- povećanjem temperature upuhanog zraka povećava se temperatura izgaranja koksa ispred sapnica, a time i temperatura u gnijezdu peći. Zbog toga se povećava redukcija teško reduktivnih oksida, kao što su SiO_2 i MnO , što nije uvijek povoljno.
- smanjuje se volumen zone izgaranja u gnijezdu, što nepovoljno utječe na formiranje plinske struje iz zone izgaranja.
- smanjenjem potrošnje koksa smanjuje se njegov udio u zasipu, a time se pogoršava plinska propusnost zasipa.

Da bi se spriječili navedeni negativni učinci povećanja temperature zraka, odnosno snizila temperatura izgaranja koksa i povećala zona izgaranja, istovremeno se moraju injektirati odgovarajući mediji u zonu izgaranja (tj. para, tekuća ili plinovita goriva). Što je zasip siromašniji, veća količina troske i lošija metalurška i fizikalna priprema zasipa potrebno je veće smanjenje temperature izgaranja koksa. Kod primjene siromašnijih i slabo pripremljenih zasipa, temperatura izgaranja koksa trebala bi iznositi 1900 do $2000 \text{ }^\circ\text{C}$. U slučaju bogatijih i dobro pripremljenih zasipa temperatura izgaranja koksa trebala bi iznositi od 2100 do $2200 \text{ }^\circ\text{C}$. Primjena visokokvalitetnih zasipa zahtjeva temperaturu izgaranja koksa od 2300 do $2400 \text{ }^\circ\text{C}$ [3].

Povećanje udjela kisika u zraku

Povećanje udjela kisika u zraku rezultira značajnim promjenama metalurško-tehnoloških uvjeta u visokoj peći [2, 3]:

- intenzificira se izgaranje koksa u gnijezdu visoke peći, odnosno povećava količina izgorjelog koksa u jedinici vremena, što rezultira povećanjem produktivnosti. Teorijski, povećanje udjela kisika u zraku za 1 % rezultira povećanjem produktivnosti za 3,3 % [3]. Stvarno povećanje produktivnosti iznosi 1,5 do 2,5 % zbog istovremenih negativnih učinaka povećanja udjela kisika u zraku, kao što su smanjenje zone izgaranja i povećanje temperature izgaranja koksa zbog smanjenja količine nastalog plina po kg ugljika iz koksa [3],
- povećanje temperature izgaranja koksa i porast temperature u gnijezdu peći rezultira intenzivnijom redukcijom silicija i mangana, što nije poželjno u procesu proizvodnje bijelog sirovog željeza. Taj učinak je koristan kod proizvodnje sivog sirovog željeza i ferolegura,
- područje visokih temperatura pomaknuto prema gnijezdu peći, što nepovoljno utječe na položaj zone formiranja primarne troske i dodatno pogoršava propusnost zasipa. Zbog toga se pogoršavaju uvjeti za indirektnu redukciju, što rezultira povećanjem stupnja direktne redukcije u gnijezdu peći,
- smanjuje se udio N_2 u plinu, što rezultira povećanjem udjela redukcijskih komponenti CO i H_2 u plinu, a time i povećanjem redukcijskog potencijala plina. Time se omogućuje povećanje stupnja indirektno redukcije i smanjenje potrošnje koksa. Međutim, taj pozitivan učinak izostaje jer se istovremeno pogoršavaju uvjeti za indirektnu redukciju zbog pomicanja područja visokih temperatura prema gnijezdu visoke peći i smanjenja vremena zadržavanja zasipa na temperaturama od 850 do 950 °C kada se intenzivnije odvija indirektna redukcija. Smanjenjem udjela N_2 u zraku smanjuje se i fizička toplina dovedena zrakom. Ona se mora nadomjestiti izgaranjem dodatne količine koksa. U praksi se pri primjeni zraka s povišenim udjelom kisika svi navedeni utjecaji, koji smanjuju i povećavaju potrošnju koksa, međusobno kompenziraju. Zbog toga kod primjene zraka obogaćenog kisikom ne dolazi do značajnijeg smanjenja potrošnje koksa, već se samo povećava produktivnost.

U procesu proizvodnje bijelog sirovog željeza, kada se istovremeno ne injektiraju dodatna goriva, granica do koje se povećava udio kisika u zraku iznosi 23 do 25 % [3]. Ako je temperatura zraka iznad 1000 °C, granica je još niža. Prekomjerno povećanje udjela kisika u zraku rezultira značajnim sužavanjem zone izgaranja u gnijezdu peći, visokim temperaturama u gnijezdu peći, pomicanjem temperaturnog režima prema gnijezdu peći i pogoršanjem propusnosti zasipa za plin, što u konačnici dovodi do pada produktivnosti. Tek se kod istovremene primjene injektiranja goriva i obogaćivanja zraka kisikom, tj. kombiniranim upuhivanjem mogu kompenzirati nepovoljni utjecaji i u potpunosti iskoristiti prednosti povećanog udjela kisika u zraku te povećati produktivnost.

5.13.5 Intenzifikacija procesa injektiranjem ugljikovodika i vodene pare

Injektiranjem ugljikovodika (zemnog plina, koksnog plina, mazuta, srednjih i teških ulja iz procesa prerade nafte, ugljene prašina iz srednje ili visokokvalitetnih ugljena koji nisu za koksiranje), prvenstveno s ciljem zamjene koksa, smanjuje se temperatura izgaranja i povećava količina plina [2, 3]. Smanjenje temperature izgaranja remeti temperaturni i toplinski režim u gnijezdu peći, dok povećanje količine plina remeti plinsko-dinamičke uvjete u peći. Prema tome, ugljikovodici mogu u određenoj mjeri zamijeniti koks, ali dolazi do istovremenog opadanja produktivnosti. Zbog toga je injektiranje ugljikovodika prihvatljivo samo do određene granice. Npr. količina injektiranog zemnog plina ograničena je na 30 do 50 Nm³/t sirovog željeza [2, 3].

Povećanjem udjela kisika u zraku postižu se upravo suprotni učinci od injektiranja ugljikovodika. Ako se primjenjuje zrak obogaćen kisikom, bez dodatnog injektiranja ugljikovodika, povećava se temperatura izgaranja i smanjuje količina plina. Zbog toga je povećanje udjela kisika u zraku ograničeno na 23 do 24 % [2, 3]. Prema tome, zbog suprotnih učinaka, istovremenom primjenom zraka obogaćenog kisikom i injektiranja ugljikovodika, tj. kombiniranim upuhivanjem kompenziraju se negativni učinci koji nastaju odvojenom primjenom ovih mjera. To omogućuje da se i pri velikoj količini injektiranih ugljikovodika zadrži nepromijenjena temperatura izgaranja i količina plina, uz istovremeno poboljšanje reaktivnih svojstava plina (zbog CO i H₂ koji nastaju izgaranjem ugljikovodika) [2]. U konačnici se takvim pristupom smanjuje potrošnja koksa uz istovremeno povećanje produktivnosti. U slučaju kombiniranog upuhivanja količina injektiranog plina može se povećati na 130 do 140 Nm³/t sirovog željeza [2, 3], a udio kisika u zraku na maks. 30 %.

Održavanje potrebne temperature izgaranja koksa, količine plina i količine topline dovedene po jedinici ugljika koji izgori ispred sapnica nije uvijek moguće samo promjenom količine injektiranih ugljikovodika i udjela kisika u zraku [2]. Istovremeno treba provoditi dodatne korekcije udjela vlage, promjene temperature zraka, te promjene količine upuhanog zraka. Vлага djeluje kao snažno rashladno sredstvo, što rezultira sniženjem temperature izgaranja koksa uz istovremeno smanjenje količine plina. U zoni izgaranja ispred sapnica, u prisustvu koksa, dolazi do disocijacije vlage prema sljedećoj reakciji:



Reakcija (5.60) je endotermna zbog čega temperatura izgaranja ispred sapnica pada za 9 °C za svaki 1 g H₂O u Nm³ zraka, tj. za 72 °C za svakih 1 vol. % H₂O u zraku [2, 3]. To upućuje da se vodena para može injektirati u gnijezdo peći u slučaju primjene visokih temperatura zraka i zraka obogaćenog kisikom u cilju održavanja potrebne temperature izgaranja i sprječavanja nepovoljnih učinaka povećanja temperature u gnijezdu na promjenu tehnološkog režima rada peći.

Obzirom da disocijacijom vodene pare nastaje H₂ i CO, dolazi do povećanja redukcijskog potencijala plina formiranog u gnijezdu peći. Potrošnja ugljika za disocijaciju vodene pare, kod nepromijenjene količine upuhanog zraka, rezultira povećanjem potrošnje ugljika izgorjelog ispred sapnica. S duge strane, rezultirajuće povećanje udjela H₂ u plinu dovodi do povećanja redukcijskog potencijala plina i povećanja indirektno redukcije sa H₂. U praksi je ustanovljeno da se primjenom vodene pare uz odgovarajuće povećanje temperature zraka može povećati produktivnost peći do 10 %, a potrošnja goriva smanjiti za 1,5 % [2, 3].

U tablici 5.1 prikazan je utjecaj različitih načina intenzifikacije na pokazatelje visokopećnog procesa.

Tablica 5.1. Utjecaj različitih načina intenzifikacije na pokazatelje visokopećnog procesa [2, 3]

Pokazatelj procesa	Način intenzifikacije visokopećnog procesa			
	Povećanje temperature zraka	Povećanje udjela kisika u zraku	Povećanje udjela vlage u zraku	Povećanje količine injektiranih ugljikovodika
Količina plina po jedinici ugljika	0	-	-	+
Temperatura sagorijevanja	+	+	-	-
Stupanj indirektno redukcije	-	0	+	+
Produktivnost	+	+	-	0
Potrošnja koksa	-	0	+	-
Temperatura na ždrijelu peći	-	-	+	+

+ – poboljšanje pokazatelja procesa, - pogoršanje pokazatelja procesa, 0 – ne utječe bitno na pokazatelj procesa

Vodena para i tehnički kisik (koji sadrži 96 do 99 % O₂) uvode se u zrak prije kaupera, da bi se u kauperima zagrijali na temperaturu zraka i na taj način što više umanjio utjecaj na smanjenje temperature izgaranja i temperaturni režim u gnijezdu peći. Ugljikovodici, tj. zemni plin, koksni plin, mazut i ugalj injektiraju se hladni u struju vrućeg (predgrijanog) zraka direktno u gnijezdo peći, odnosno u zonu izgaranja.

6. PROIZVODNJA SIROVOG ŽELJEZA ELEKTROREDUKCIJSKIM POSTUPKOM

6.1 Karakteristike postupka

Osnovna karakteristika elektrodukcijskog postupka proizvodnje sirovog željeza je da se toplina potrebna za odvijanje procesa dobiva pretvorbom električne energije u toplinsku. Kod proizvodnje sirovog željeza elektrodukcijским postupkom upotrebljavaju se dva načina pretvorbe električne u toplinsku energiju [2, 3]:

- elektrootporni način, koji se upotrebljava kod Lubatti postupka, gdje tekuća troska i sirovo željezo imaju ulogu zagrijavanog tijela, a struja se dovodi preko 3 ili 6 elektroda uronjenih u tekuću trosku,
- elektrolučni način, koji se upotrebljava kod peći s niskim trupom (šahtom), a zagrijavano tijelo je kruti zasip i kruti reducens dodan zajedno s rudnim zasipom.

Elektrodukcijски postupci proizvodnje sirovog željeza razvijeni su s ciljem zamjene metalurškog koksa kao izvora toplinske energije. Kod tih postupaka ugljik iz krutih goriva upotrebljava se samo kao reducens i za naugličjenje sirovog željeza. Manji dio svjetske proizvodnje sirovog željeza odvija se primjenom tih postupaka, i to gotovo u potpunosti primjenom elektrolučnog načina pretvorbe električne u toplinsku energiju. Uglavnom se primjenjuju u zemljama koje imaju jeftinu električnu energiju.

Elektrodukcijски postupak proizvodnje sirovog željeza može imati sljedeće prednosti u odnosu na visokopećni postupak proizvodnje sirovog željeza [2, 3]:

- električna energija je izvor toplinske energije, što je prednost za zemlje koje nemaju koksa, a imaju jeftinu električnu energiju,
- kao reducensi mogu se upotrijebiti jeftinija i manje kvalitetna goriva (polukoksevi, antracit itd.). Postupak nije zahtjevan po pitanju mehaničke čvrstoće i granulacije reducensa,
- mogu se prerađivati sve vrste sirovih i pripremljenih zasipa, a glavni kriterij je i dalje što viši udio željeza. Količina troske značajno utječe na potrošnju električne energije. Zahtjevi po pitanju mehaničke otpornosti i granulacije rudnog zasipa su niži nego u slučaju visoke peći. Međutim, dozvoljena količina prašine je slična kao kod visoke peći, jer sitne frakcije dovode do formiranja svodova i naljepa u peći, a time i do neravnomjernog rada peći,
- mogu se proizvoditi sve vrste sirovog željeza. Budući da su dodatak reducensa i unos električne energije međusobno neovisni, postoji veća mogućnost regulacije stupnja redukcije pojedinih elemenata,
- plin nastaje samo iz procesa redukcije. Zbog toga je mala količina plina i iznosi $\sim 650 \text{ Nm}^3/\text{t}$ sirovog željeza. Udio CO u plinu kreće se od 75 do 80 %,
- lakše je prilagoditi proizvodnju i kapacitet elektrodukcijских peći prema dostupnoj električnoj energiji i potrebi za sirovim željezom, što je suprotno visokoj peći, kod koje proizvodnja i kapacitet ne smiju smanjiti ispod 75 do 85 % od nominalnih vrijednosti,
- kod primjene metalurški kvalitetno pripremljenog i predreduciranog ili metaliziranog zasipa, kapacitet peći i specifična potrošnja energije mogu se mijenjati u širokim

granicama ovisno o potrošnji zasipa i stupnju predredukcije, što omogućuje veliku fleksibilnost po pitanju potrebne proizvodnje.

6.2 Karakteristike komponenti zasipa

Elektroredukcijskim postupkom mogu se prerađivati sve vrste ruda i zasipa neovisno o stupnju oksidacije, predredukcije ili metalizacije [2, 3]. Obzirom da se ne može ostvariti viši stupanj indirektna redukcije, redukcijska svojstva zasipa nemaju značajniji utjecaj na odvijanje procesa te na potrošnju električne energije i reducensa. Zasip treba biti pripremljen tako da se granulacija nalazi u uskim granicama. Veći udio sitnih frakcija u zasipu rezultira formiranjem svodova zbog slabe propusnosti plina kroz zasip i sklonosti ka ranom taljenju. Pri tome dolazi do neravnomjernog rada peći. U cilju poboljšanja metalurških uvjeta, tj. povećanja brzine redukcije i taljenja rude i poboljšanja propusnosti za plin, sav se rudni dio zasipa drobi na granulaciju ispod 40 mm. Reducensi se također drobe na istu granulaciju.

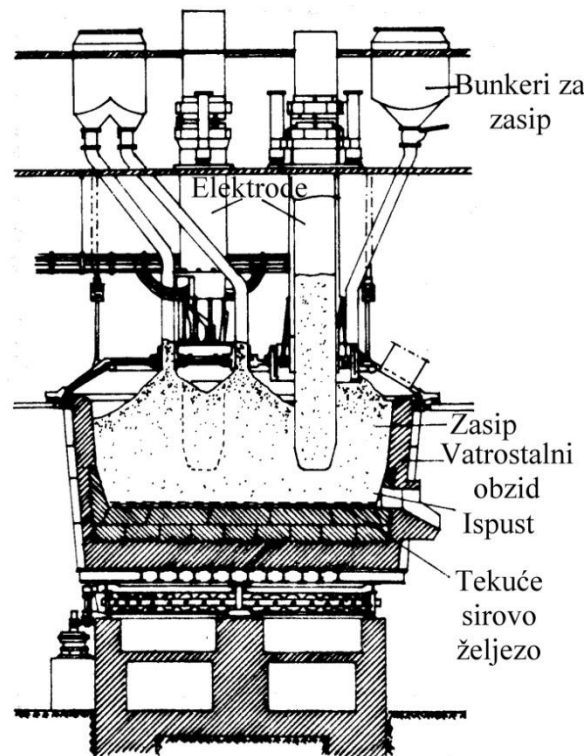
Za elektroredukcijski proces proizvodnje sirovog željeza povoljniji su reducensi sa većom reaktivnosti, zbog čega su koks iz plinskih ugljena, polukoks i ugalj povoljniji od visokotemperaturnog metalurškog koksa [2, 3]. Primjena reducensa s niskom reaktivnosti dovodi do nagomilavanja koksa ispod elektroda, a time i do koncentracije visoke temperature u uskom području ispod elektroda. Osim toga, u tom se slučaju povećava potrošnja elektroda jer se ugljik iz elektroda troši za redukciju. Smanjenjem granulacije reaktivnost svih reducensa se povećava.

Vrlo značajan utjecaj na rad elektroredukcijskih peći imaju električna svojstva komponenti rudnog zasipa. Zasip treba imati slabu električnu provodljivost, odnosno visoku električnu otpornost. Rude obično imaju slabiju provodnost od reducensa, kod kojih se provodljivost električne energije povećava sa smanjenjem granulacije. Provodljivost se povećava i s porastom temperature. Što se tiče ruda, najbolju provodljivost imaju magnetit i siderit, a najslabiju limonit. Kod reducensa metalurški koks ima najveću provodnost, a polukoks i drveni ugalj slabije provode električnu energiju. Općenito vrijedi da goriva koja imaju visoku reaktivnost imaju i nisku električnu provodljivost.

6.3 Razvoj elektroredukcijskih peći

Prvu elektroredukcijsku peć izradio je Stassano 1898. godine u Italiji [3]. Imala je oblik visoke peći, a umjesto sapnica vodoravno su postavljene elektrode. Zbog neadekvatnih tehnoloških i proizvodnih rezultata i problema s postizanjem ravnomjernog spuštanja zasipa, nije nastavljen razvoj elektroredukcijskih peći s visokim trupom.

Prve peći sa niskim trupom i okomito postavljenim elektrodama kroz svod peći izgrađene su nordijskim zemljama početkom XX. stoljeća. Tysland je 1925. godine izgradio elektroredukcijsku peć snage 6000 kVA sa tri kontinuirane Söderberg elektrode u liniji, a 1927. godine Hole je usavršio konstrukciju te peći [3]. Zbog toga se ta elektroredukcijska peć još i danas naziva po konstruktorima kao TH-peć. Prva elektroredukcijska peć sa elektrodama raspoređenim u obliku jednakostraničnog trokuta izgrađena je 1937. godine u Finskoj [3]. Suvremena elektroredukcijska peć za proizvodnju sirovog željeza prikazana je na slici 6.1.



Slika 6.1. Shematski prikaz suvremene elektrodne peći s niskim trupom [3]

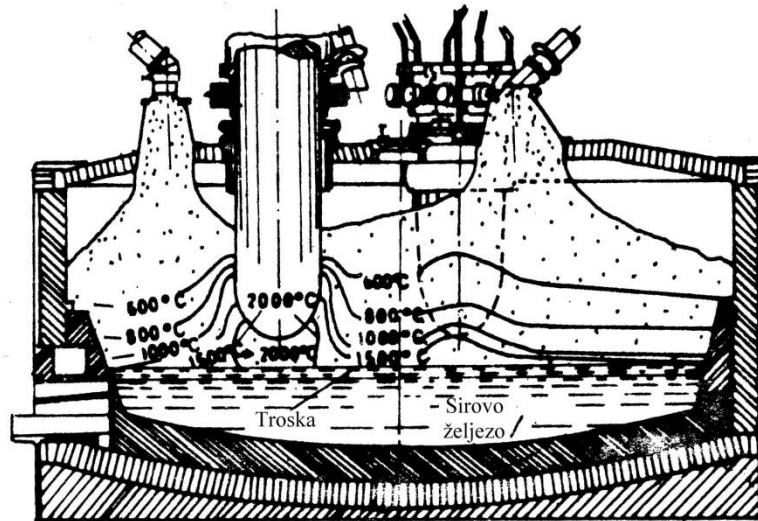
Snaga današnjih elektrodne peći kreće se oko 33000 kVA, a promjer gnijezda iznosi 11 do 12 m, visina trupa 3 do 4 m te promjer elektroda do 1500 mm [3]. Sekundarni napon na elektrodama iznosi 90 do 250 V ovisno o veličini peći, električnim svojstvima zasipa i vrsti sirovog željeza [3]. Struje se kreću do 150000 do 200000 A. Za dovod struje upotrebljavaju se amorfne Söderberg elektrode koje se formiraju dodavanjem plastične elektrodne mase u limeni plašt koji se produžuje navarivanjem. Potrošnja elektroda iznosi od 8 do 18 kg/t sirovog željeza [2, 3]. Dnevni kapacitet proizvodnje sirovog željeza elektrodne peći snage 12000 kVA iznosi 70 t/ dan, dok peć snage 33000 kVA može proizvesti do 230 t sirovog željeza na dan [2, 3].

Ruda i reducensi dodaju se kontinuirano kroz više ljevaka raspoređenih po rubu svoda i između elektroda. Sirovo željezo i troska ispuštaju se kroz zasebne otvore svaka 3 do 4 sata. Kao rudni zasip upotrebljava se klasirana ruda, sinter ili peleti [3]. Metalurška priprema i udio željeza u zasipu značajno utječu na produktivnost peći i potrošnju električne energije.

6.4 Metalurgija elektrodne peći

Tijekom elektrodne peći proizvodnje sirovog željeza ne odvija se izgaranje goriva u cilju dobivanja topline i redukcijskog plina. Zbog toga se plin, koji se najvećim dijelom sastoji od CO (75 do 80 % CO, 8 do 15 % CO₂, 2 do 10 % H₂, 1 do 3 % CH₄), formira samo tijekom direktne redukcije. Pri tome nastaje mala količina plina, od 580 do 650 Nm³/t sirovog željeza, što ovisi o količini kisika u zasipu koji je vezan u okside željeza [2, 3]. Tako malom količinom plina ne može se zagrijati zasip iznad 600 °C, kad je tek moguće intenzivnije odvijanje indirektno redukcije. Zbog male količine plina, temperatura zasipa polako se povećava prema gnijezdu peći. Tek u uskom području oko elektroda, gdje je prisutna visoka temperatura, dolazi do bržeg porasta temperature zasipa. To rezultira naglim

taljenjem zasipa, koji u obliku tekuće troske s visokim udjelom FeO prolazi kroz tzv. kokсни jastuk koji je formiran ispod i u neposrednoj blizini kraja elektroda. Tijekom prolaza kroz kokсни jastuk, u kojem su prisutne najviše temperature (mjestimično i do 3000 °C), troska dolazi u direktni kontakt sa užarenim reducensom, čime se omogućuje direktna redukcija oksida željeza te ostalih oksida. Na slici 6.2 prikazana je uobičajena raspodjela temperature u elektroredukcijskoj peći.



Slika 6.2. Raspodjela temperature u elektroredukcijskoj peći s niskim trupom [3]

Kod lako reduktivnih ruda stupanj indirektna redukcije iznosi samo 8 do 10 %, dok je kod teško reduktivnih ruda još niži i iznosi od 0 do 2 % [2, 3]. Zbog niskog stupnja indirektna redukcije, potrošnja reducensa u slučaju primjene zasipa koji nije predreduciran iznosi 340 do 360 kg/t sirovog željeza, bez obzira na udio željeza u zasipu. Potrošnja električne energije može varirati od 2100 do 3500 kWh/t sirovog željeza, što ovisi o količini troske i sastavu sirovog željeza [2, 3].

Oblik i volumen koksnog jastuka između elektroda i tekućeg sirovog željeza značajno utječu na tijek metalurških procesa i rad elektroredukcijske peći. U koksnom jastuku prisutan je niži električni otpor nego u o ostatku zasipa gdje je zbog prisutnosti krute rude veći otpor prolasku električne struje. Prema tome, što je veći volumen koksnog jastuka, to je protok struje kroz kokсни jastuk veći, a time i viša temperatura u tom dijelu. Za proizvodnju sivog sirovog željeza, zbog potrebe za većom redukcijom silicija, poželjan je veći volumen koksnog jastuka. Međutim, kod proizvodnje bijelog sirovog željeza nije poželjan veći volumen koksnog jastuka niti viša temperatura jer rezultiraju poteškoćama. Najznačajniji faktori koji utječu na volumen koksnog jastuka su reaktivnost reducensa i količina dodanog reducensa [2, 3]. Primjenom metalurškog koksa niske reaktivnosti i dobre električne provodljivosti formira se veći kokсни jastuk. To znači da je kod proizvodnje sivog sirovog željeza povoljnija upotreba reducensa koji ima nisku reaktivnost i dobru provodljivost. Situacija je obrnuta kod proizvodnje bijelog sirovog željeza. Optimalne reaktivna i električna svojstva mogu se podešavati i odgovarajućim odnosom različitih reducensa. Granulacijom se može dodatno utjecati na navedena svojstva.

Faktor korištenja snage peći poboljšava se s povećanjem sekundarnog napona. Zbog toga se uvijek nastoji da elektroredukcijska peć radi kod konstantne snage primjenom što višeg sekundarnog napona i slabije struje [2, 3]. Odnos struje i napona mora se prilagoditi električnim svojstvima zasipa u cilju ostvarenja povoljnog temperaturnog režima i mirnog rada peći.

Ako se primjenjuje nizak sekundarni napon, protok struje odvija se u uskom području oko kraja elektroda, što će rezultirati visokom temperaturom u tom području i povoljnim uvjetima za direktnu redukciju. Velika količina topline formirana u tom malom prostoru ne može se iskoristiti u širem pećnom prostoru, što u konačnici rezultira smanjenjem produktivnosti, visokim stupnjem direktne redukcije silicija i visokom temperaturom troske.

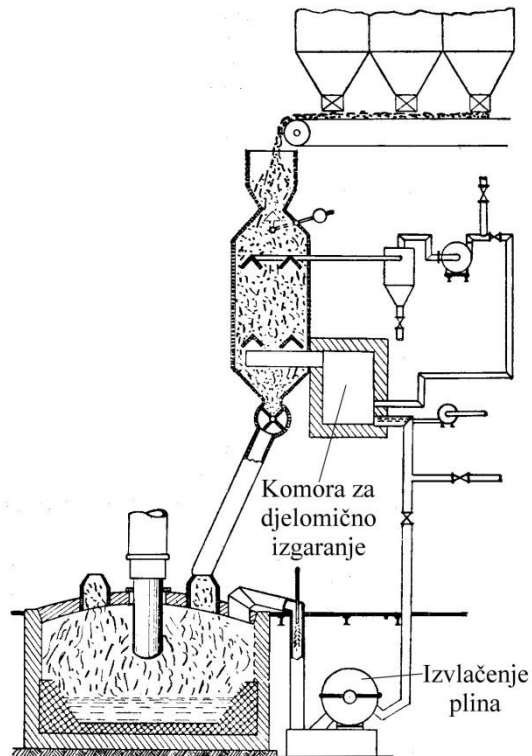
Primjenom visokog sekundarnog napona povećava se protok struje kroz kruti zasip koji se nalazi u području između elektroda u gornjem dijelu trupa peći uz istovremeno smanjenje protoka struje između krajeva elektroda, tj. preko troske i sirovog željeza u gnijezdu peći. Time dolazi do intenzivnijeg zagrijavanja zasipa u trupu peći i pada temperature u području ispod elektroda. Takav temperaturni režim rezultira smanjenjem stupnja redukcije silicija te hladnom i neizreduciranom troskom [2, 3].

6.5 Mogućnosti poboljšanja elektroredukcijskog postupka

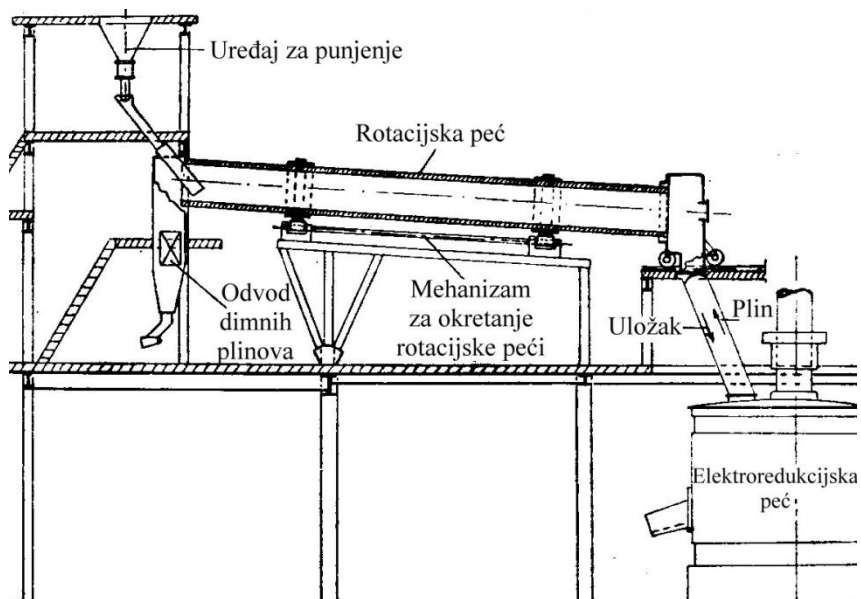
Smanjenje potrošnje reducensa i električne energije moguće je primjenom predreduciranog ili metaliziranog zasipa [2, 3]. Zbog toga je razvijeno više kombiniranih postupaka kod kojih se elektroredukcijska peć primjenjuje za konačnu redukciju i taljenje zasipa koji je predreduciran i zagrijanim drugim postupcima. Kao agregat za predredukciju može se upotrijebiti rotacijska ili jamska peć. Predreducirani zasip se dodaje vruć ili hladan u elektroredukcijsku peć. Plin iz elektroredukcijske peći primjenjuje se kao gorivo za zagrijavanje u procesu predredukcije, dok se kao reducens može upotrijebiti antracit, ugljen i polukoks. Kombinirani postupci primjenjuju se rijetko zbog problematike koja se pojavljuje u radu elektroredukcijske peći, prije svega zbog neodgovarajućeg granulometrijskog sastava vrućeg predreduciranog zasipa.

Poznati kombinirani postupci koji se primjenjuju su [2, 3, 10]:

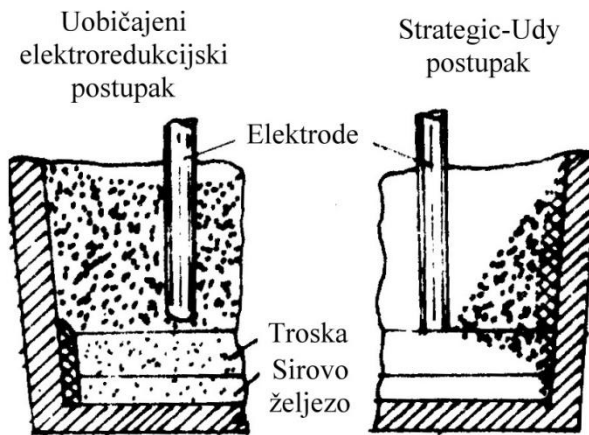
- Elkem postupak s komornom peći za predredukciju i elektroredukcijskom peći za taljenje (slika 6.3),
- Elkem postupak s rotacijskom peći za predredukciju i elektroredukcijskom peći za taljenje vrućeg predreduciranog zasipa (slika 6.4),
- SL/RN postupak s rotacijskom peći za predredukciju i elektroredukcijskom peći za taljenje hladnog predreduciranog zasipa,
- Strategic-Udy postupak s rotacijskom peći za predredukciju i elektroredukcijskom peći za taljenje vrućeg predreduciranog zasipa. U cilju smanjenja utjecaja neklasiranosti zasipa, taljenje u elektroredukcijskoj peći odvija se bez sloja zasipa oko elektroda. Kruti zasip se nasipava samo uz rub peći (slika 6.5).



Slika 6.3. Shema elektroredukcijskog postupka sa predredukcijom u jamskoj peći (Elkem) [10]



Slika 6.4. Shema elektroredukcijskog postupka sa predredukcijom u rotacijskoj peći (Elkem, Strategic Udy) [3]



Slika 6.5. Shematski prikaz taljenja zasipa kod uobičajenog elektroredukcijskog postupka i kod Strategic-Udy postupka [3]

Utjecaj predredukcije na rad elektroredukcijske peći može se vidjeti u tablici 6.1.

Tablica 6.1. Pokazatelji rada elektroredukcijske peći kod uobičajenog i predreduciranog zasipa [3]

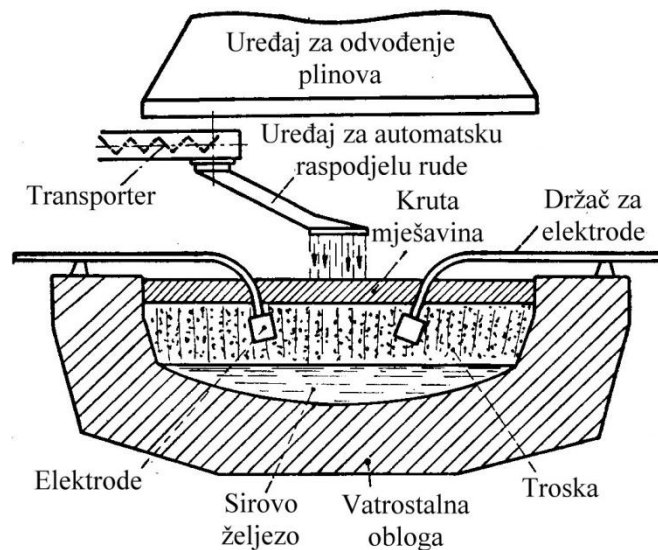
Pokazatelj	Jedinica mjere	Uobičajeni rudni zasip	Predreduciran hladni zasip	Predreduciran vrući zasip
Fe u polaznoj rudi	%	65	65	65
Količina troske	Kg/t	300	270	350
Stupanj predredukcije	%	0	75	25
Temperatura zasipa	°C	20	20	800
Klasiranost zasipa		Da	Da	Ne
Potrošnja električne energije	kWh/t	1900	1180	1160
Potrošnja reducensa	kg/t	280	100	300
Dnevna proizvodnja (peć snage 33 MVA)	t/dan	375	600	615

6.6 Lubatti postupak proizvodnje sirovog željeza

Proces je razvijen u Italiji i omogućuje proizvodnju sirovog željeza elektoredukcijskim postupkom iz sitnih sirovina (sitna ruda, piritne izgorotine, otpadna prašina, kovarina) bez potrebe za prethodnim okrupnjavanjem [2, 3]. Sitnozrnati i praškasti koks, te razni ugljeni upotrebljavaju se kao reducensima.

U peći se formiraju tri sloja bez oštih granica prijelaza (slika 6.6) [2, 3]:

- rudni zasipni sloj sa dodanim reducensima i taliteljima debljine 20 do 50 cm, koji pliva na sloju tekuće troske,
- sloj tekuće troske u koji su uronjene grafitne elektrode,
- sloj reduciranog tekućeg željeza.



Slika 6.6. Shematski prikaz Lubatti postupka proizvodnje sirovog željeza [10]

Direktna redukcija odvija se na kontaktu krutog zasipa i tekuće troske. Plin CO koji nastaje tijekom redukcije prolazi kroz sloj zasipa i zagrijava ga, te se većim dijelom iskoristi za indirektnu redukciju. Zbog velike kontaktne površine sitnozrnatog zasipa i plina, na izlazu iz sloja zasipa temperatura plina iznosi 50 do 150 °C [3]. Plin sadrži 50 do 60 % CO₂ i 20 do 30 % CO. Taj preostali CO izgori nakon izlaska iz sloja. Reducirano sirovo željezo u obliku kapi prolazi kroz sloj bazične vruće troske, što rezultira dobrim uklanjanjem sumpora. Sirovo željezo i troska povremeno se ispuštaju kroz zasebne otvore. Određeni sloj troske mora uvijek ostati u peći kao zagrijavano tijelo te kao mjesto gdje se mogu odvijati metalurške reakcije.

Zagrijavanje se provodi elektrootpornim putem pomoću 3 ili 6 grafitnih elektroda koje su uronjene u tekuću trosku. Prema tome, tekuća troska predstavlja zagrijavano tijelo, a njena temperatura iznosi 1500 do 1600 °C [3].

Peć može biti okrugla ili pravokutna. Snaga peći kreće se od 1500 do 4000 kVA, a kapacitet peći iznosi do 20 t sirovog željeza/dan [3, 10]. Potrošnja električne energije iznosi od 2600 do 3200 kWh/t sirovog željeza [10].

Uvjeti za naugljichenje su slabi jer se reducirano željezo kratko zadržava u zasipu. Zbog toga sirovo željezo sadrži nizak udio ugljika, od 1,5 do 2 % [3]. Udio ostalih elemenata je u okviru uobičajenih granica za sirovo željezo.

Ovaj proces proizvodnje sirovog željeza primjenjivao se u manjem opsegu i nema većih perspektiva.

7. PROIZVODNJA DIREKTNO REDUCIRANOG ŽELJEZA

7.1 Osnovne karakteristike postupka

Postupci proizvodnje direktno reduciranog željeza (ili spužvastog željeza jer uklanjanje kisika rezultira poroznom strukturom) intenzivno su se počeli razvijati nakon 1960. godine [2]. Radi se o direktnom putu od rude do čelika, bez potrebe za proizvodnjom sirovog željeza kao međuproizvoda. Visoka cijena koksa, koji je nužan za visokopećni proces proizvodnje sirovog željeza, bila je glavni razlog razvoja postupaka proizvodnje direktno reduciranog željeza. Pored toga, postoje i ostali razlozi zbog kojih su razvijeni postupci proizvodnje direktno reduciranog željeza.

U terminu direktno reducirano željezo riječ „direktno“ znači da se odvija direktna pretvorba oksida željeza u metalno željezo u krutom stanju, dakle bez taljenja rude [12, 13].

Kod proizvodnje sirovog željeza, kao međuproizvoda, postiže se bolje odvajanje metala od troske, što je predstavlja prednost [14]. Međutim, istovremeno se iz rude reduciraju i prateći elementi u sirovo željezo, što je nedostatak. S duge strane, udio štetnih primjesa u direktno reduciranom željezu je manji nego u čeličnom otpadu, kao glavnoj sirovini za proizvodnju čelika u elektrolučnim pećima. Pored toga, veći broj zemalja raspolaže s jeftinim zemnim plinom (plinovitim reducensom) te rudom s visokim udjelom željeza. Proizvodnja direktno reduciranog željeza omogućuje primjenu ugljena koji nisu za koksiranje i lignita, kao krutih reducensa.

Tijekom 2012. godini u svijetu je proizvedeno 74,02 milijuna tona direktno reduciranog željeza [15]. Pet najvećih proizvođača direktno reduciranog željeza u 2012. godini su: Indija (20,05 milijuna t), Iran (11,58 milijuna t), Saudijska Arabija (5,66 milijuna t), Meksiko (5,59 milijuna t) i Rusija (5,24 milijuna t) [15].

Zajednička karakteristika svih postupaka proizvodnje direktno reduciranog željeza je da se proces redukcije željezne rude odvija indirektnim putem sa plinovima H_2 i CO na temperaturama od 900 do 1100 °C, tj. ispod temperature taljenja rude [2, 3]. Proizvod je kruti reducirani materijal u kojem je ukupni udio željeza > 90 %, a udio metalnog željeza > 80 % [15]. Ostatak čini jalovina. Stupanj metalizacije ($(\% \text{ metalnog Fe} / \% \text{ ukupnog Fe}) \times 100$) je > 90 % [15]. Zbog niskih temperatura ne dolazi do veće redukcije silicija i mangana, što znači da je njihov udio nizak u direktno reduciranom željezu. Također nije prisutno ni značajnije naugljičenje.

Razlikuju se tri proizvoda direktne redukcije (slika 7.1) [15]:

- CDRI (engl. *Cold Directed Reduced Iron*) – hladno direktno reducirano željezo u obliku peleta ili gruda. U hladnom stanju ulaže se u elektrolučnu peći ili konvertor,
- HBI (engl. *Hot Briquetted Iron*) – direktno reducirano željezo koje je u vrućem stanju briketirano radi mogućnosti dužeg skladištenja i lakšeg transporta. Gustoća tog materijala je $> 5 \text{ g/cm}^3$. U hladnom stanju se ulaže elektrolučnu peć, kisikov konvertor ili visoku peć.
- HDRI (engl. *Hot Directed Reduced Iron*) – vruće direktno reducirano željezo u obliku peleta ili gruda. Ulaže se u vrućem stanju u elektrolučnu peć sa temperaturom od 550 °C ili višom.



Slika 7.1. Proizvodi direktne redukcije (CDRI – hladno direktno reducirano željezo, HBI – direktno reducirano željezo briketirano u vrućem stanju, HDRI – vruće direktno reducirano željezo) [15]

Na rudu i goriva koja se upotrebljavaju u procesu proizvodnje direktno reduciranog željeza postavljaju se određeni zahtjevi. Ne smiju se upotrebljavati rude i goriva koja sadrže sumpor i fosfor, te ostale štetne elemente i primjese, jer prelaze u direktno reducirano željezo. Pored toga, u rudi ne smije biti visok udio SiO_2 i Al_2O_3 jer se ne mogu ukloniti tijekom procesa.

Postupci direktne redukcije mogu se podijeliti u dvije skupine ovisno o vrsti reducensa koji se upotrebljava [3, 4, 12 -14]:

- postupci s plinovitim reducensom i
- postupci s krutim reducensom.

Tijekom 2012. godine postupcima s plinovitim reducensom proizvedeno je 77 % svjetske proizvodnje direktno reduciranog željeza [15]. U okviru tih postupaka najviše su zastupljeni MIDREX[®], HyL III i HyL IV postupak, s tim da je učešće MIDREX[®] postupka značajno veće. Među postupcima s krutim reducensom najviše je zastupljen SL/RN postupak.

Kod svih postupaka direktne redukcije postoje vrlo strogi zahtjevi po pitanju granulacije zasipa da bi se mogla ostvariti visoka produktivnost i maksimalno iskorištenje redukcijskog potencijala plina [2, 3]. Najpovoljniji oblik zasipa su peleti veličine 8 do 13 mm [2, 3].

7.2 Dobivanje redukcijskog plina

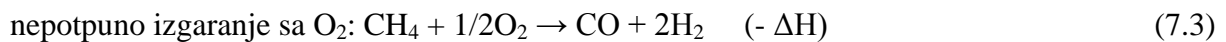
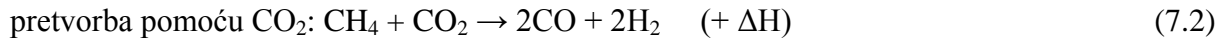
U procesima direktne redukcije kao reducens se upotrebljava plin koji sadrži min. 90 % ($\text{H}_2 + \text{CO}$), a dobiva se pretvorbom plinovitih, tekućih ili krutih prirodnih goriva [2 - 4]. Najčešće se primjenjuje zemni plin ili nafta, te u novije vrijeme ugljen. Kruta goriva kao reducensi primjenjuju se tijekom redukcije u rotacijskim pećima, pri čemu se zahtjeva visoka reaktivnost goriva. Udio CH_4 , H_2O , CO_2 i N_2 u redukcijskom plinu treba biti što niži. Što je viši udio CO i H_2 u redukcijskom plinu to je veći redukcijski potencijal plina i potrebna je manja količina plina za redukciju, što u konačnici poboljšava efikasnost procesa.

Pretvorba, odnosno konverzija CH_4 kao glavne komponente zemnog plina, odnosno $n(\text{CH}_2)$ u slučaju tekućih goriva, u redukcijski plin provodi se tzv. reforming postupkom pomoću H_2O ili CO_2 . Pored toga, pretvorba se može provesti i nepotpunim spaljivanjem sa O_2

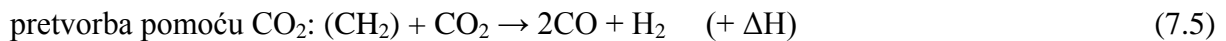
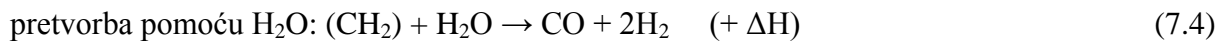
u posebnim uređajima (konvertorima) [2, 3]. Navedeni procesi pretvorbe odvijaju se na temperaturama iznad 800 °C da bi se postigao nizak udio CO₂ i H₂O u plinu, a proces se ubrzava primjenom katalizatora. U većini slučajeva katalizatori su na osnovi metalnog nikla.

Pretvorba plinovitog CH₄, tekućeg n(CH₂) ili krutog C u redukcijski plin odvija se prema sljedećim reakcijama [2, 3]:

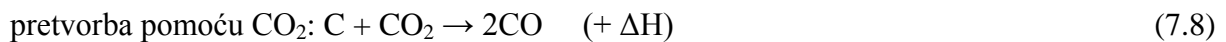
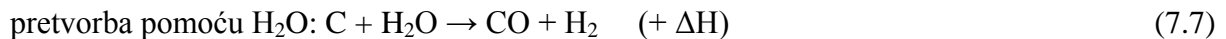
plinovita goriva



tekuća goriva



kruta goriva



Budući da su reakcije (7.1), (7.2), (7.4) i (7.5) endotermne, reaktori (reformer) u kojima se odvija konverzija moraju se izvana zagrijavati (endotermni proces uplinjavanja). S druge strane, reakcije (7.3) i (7.6) su egzotermne, što znači da se proces uplinjavanja, nakon dovođenja reaktora na određenu temperaturu, odvija bez daljnjeg vanjskog zagrijavanja (autotermni proces uplinjavanja).

Tijekom redukcije oksida željeza, zbog termodinamičkih zakonitosti, ne utroši se sav CO i H₂ iz redukcijskog plina. Zbog toga plin koji izlazi iz šahtne peći u kojoj se provodi redukcija rude, pored CO₂ i H₂O koji su nastali tijekom redukcije rude, sadrži CO te H₂. Taj se plin ponovo konvertira navedenim postupcima u redukcijski plin, a dio se spaljuje radi zagrijavanja redukcijskog plina na 800 do 1100 °C, kao i za održavanje temperature reaktora u kojem se provodi konverzija, tzv. reformera [2, 3]. To u konačnici rezultira visokim iskorištenjem topline i niskom specifičnom potrošnjom topline po jedinici reduciranog proizvoda.

7.3 Teorijske osnove redukcije oksida željeza sa CO i H₂

Termodinamičke zakonitosti sustava Fe-O-C i Fe-O-H, koje su detaljno analizirane u okviru visokopećnog postupka proizvodnje sirovog željeza, definiraju redukciju oksida željeza sa CO, odnosno H₂.

S povećanjem temperature na kojoj se odvija redukcija povećava se termodinamička mogućnost korištenja redukcijskog potencijala H₂, a mogućnost korištenja CO se smanjuje [2, 3]. Prema tome, za bolje iskorištenje H₂ iz redukcijskog plina pogodnije su više temperature redukcije, a za bolje iskorištenje CO pogodnije su niže temperature. Međutim, pri odabiru temperature na kojoj će se odvijati proces treba uzeti u obzir da ne smije doći do taljenja i sinteriranja zasipa, jer pri tome nastaju veći komadi ili naljepi koji značajno otežavaju proces redukcije. Preniske temperature također nisu pogodne jer se smanjuje brzina kojom se odvija redukcija, što u konačnici rezultira padom produktivnosti.

Iz navedenog slijedi da je za postizanje visoke produktivnosti postrojenja za direktnu redukciju i što boljeg iskorištenja redukcijskog potencijala plina potrebna što viša temperatura redukcije (900 do 1000 °C) i što viši udio H₂ u redukcijskom plinu, odnosno što viši omjer %H₂ / %CO u redukcijskom plinu. U slučaju višeg udjela CO u redukcijskom plinu i nižeg omjera %H₂ / %CO u redukcijskom plinu, povoljnija će biti niža temperatura za odvijanje redukcije (700 do 800 °C) [2, 3].

Zbog toga se kod prvotne verzije HyL postupka redukcijski plin vodio kroz nekoliko uzastopno povezanih retorti u kojima se nalazi komadasta ruda ili peleti. Svježi i najviše zagrijani plin upotrebljavao se za završni stupanj redukcije (FeO u Fe) u prvim retortama. Pri tome u većoj mjeri dolazi do izražaja redukcijski potencijal H₂. Nakon toga se hladniji i dijelom potrošeni plin vodi u druge retorte gdje se pri nešto nižim temperaturama u većoj mjeri upotrebljava CO za prvi stupanj redukcije (Fe₂O₃ do FeO).

Kod kontinuiranih i protustrujnih procesa u šahtnim pećima ili u višeslojnim fluidiziranim reaktorima redukcijski plin prvo se uvodi u donje zone gdje je već ostvaren određeni stupanj redukcije, a nakon toga se djelomično potrošeni i hladniji plin kreće prema gore kroz hladniji zasip gdje se odvija redukcija Fe₂O₃ do FeO.

Granulacija zasipa je jedan od glavnih kriterija za odabir postupka direktne redukcije, da bi se mogla ostaviti visoka produktivnost postrojenja i što veći iskorištenje redukcijskog potencijala plina [2, 3]. Za zasip granulacije 5 do 15 mm najpovoljniji je postupak u retortama (HyL) ili postupci kod kojih se redukcija odvija u šahtnoj peći (npr. MIDREX[®]). Da bi se postigao visok stupanj iskorištenja H₂ i CO, sloj zasipa mora biti deblji jer je vrijeme redukcije duže zbog veće granulacije. Pored toga, zasip u tom slučaju mora biti dobro fizikalno pripremljen, odnosno granulacija zasipa mora biti u uskim granicama sa što manjim udjelom sitne frakcije. Ako je granulacija zasipa manja od 5 mm, treba odabrati postupak sa fluidiziranim reaktorima ili rotacijskom peći, kod kojih se redukcija odvija uz primjenu tanjeg sloja zasipa.

7.4 Postupci proizvodnje direktno reduciranog željeza u šahtnoj peći

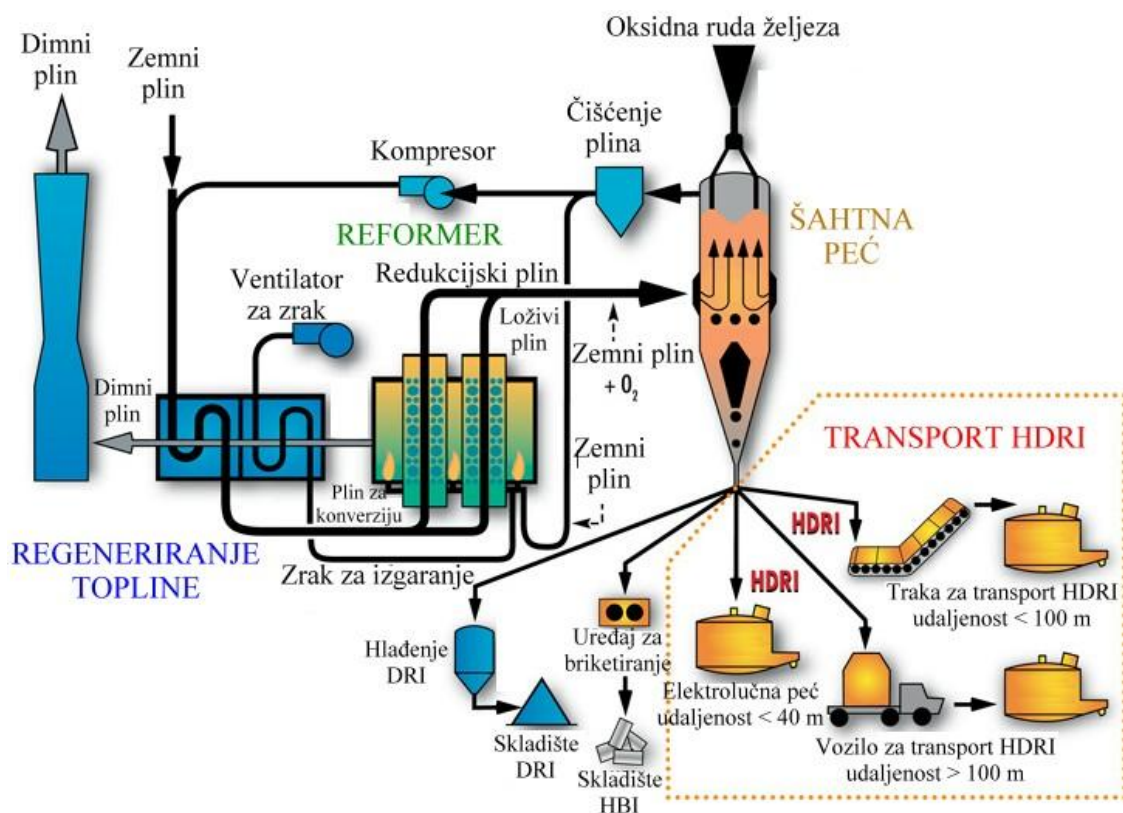
Postupke proizvodnje direktno reduciranog željeza u šahtnoj peći karakterizira dobra propusnost granulometrijski ravnomjernog zasipa i protustrujno kretanje zasipa i plinova. To omogućuje postizanje visoke produktivnosti i visokog iskorištenja redukcijskog plina. Najtopliji plin visokog redukcijskog potencijala najprije dolazi u kontakt s najtoplijim zasipom i treba obaviti završni stupanj redukcije (FeO u Fe) pri čemu se plin hladi i smanjuje

se njegov redukcijski potencijal. Takav plin kreće se prema gore i dolazi u kontakt s hladnijim zasipom gdje obavlja početne faze redukcije (Fe_2O_3 do FeO). Takav postupak je u skladu s teorijskim zahtjevima, prema kojima je za početak redukcije dovoljan plin niže temperature i nižeg redukcijskog potencijala, a za završetak redukcije potreban je plin visoke temperature i visokog redukcijskog potencijala [2, 3]. Na završetku procesa redukcije mora se postići barem 90 %-tna redukcija. Da bi se to postiglo proces mora imati odgovarajuće vremensko trajanje, koje ovisi o termodinamičkim i kinetičkim uvjetima redukcije i metalurškim karakteristikama zasipa.

U industrijskom opsegu danas se upotrebljava nekoliko postupaka redukcije u šahtnoj peći, a međusobno se razlikuju po načinu dobivanja redukcijskog plina, pojedinim tehničkim rješenjima i potječu iz različitih zemalja. Promjer šahtne peći obično se kreće od 5 do 6 m, a visina 13 do 16 m [2, 3]. Zasip čine peleti promjera do 20 mm ili komadasta ruda granulacije 10 do 30 mm, uvijek s visokim udjelom željeza (65 do 68 %) [2, 3]. Iz ove skupine danas se najviše upotrebljavaju MIDREX[®], HyL III i HyL IV postupak.

7.4.1 MIDREX[®] postupak

MIDREX[®] postupak je najrasprostranjeniji postupak za proizvodnju direktno reduciranog željeza. Svjetska proizvodnja direktno reduciranog željeza u 2012. godini iznosila je 74,02 milijuna tona [15]. Od te količine 44,76 milijuna t je proizvedeno MIDREX[®] postupkom, što predstavlja 60,5 % svjetske proizvodnje [15]. MIDREX[®] postupak shematski je prikazan na slici 7.2.



Slika 7.2. Shematski prikaz MIDREX[®] postupka [15]

U šahtnoj peći se oksidna komadasta ruda željeza granulacije 6 do 30 mm ili peleti granulacije 9 do 16 mm ili njihova smjesa (najčešće 60 % peleta i 40 % komadaste rude) reducira do tjestastog proizvoda redukcijским plinom koji se kreće u suprotnom smjeru od rude [4, 5]. Komadasta ruda koja se upotrebljava u ovom procesu obično sadrži 66 do 68 % željeza, dok peleti sadrže 67 do 69 % željeza [5]. Reduktivni plin se dobiva u reaktoru, tzv. reformeru katalitičkom pretvorbom zemnog plina kojem se dodaje određeni udio plina koji izlazi iz šahtne peći [2, 14]. Najveći MIDREX[®] reformeri proizvode gotovo 400000 Nm³ reduktivnog plina/h, što omogućuje godišnju proizvodnju direktno reduciranog željeza od 2 milijuna tona [15]. Pretvorba, odnosno konverzija CH₄ kao glavne komponente zemnog plina provodi se pomoću H₂O (reakcija 7.1), ali i CO₂ koji potječe izlaznog plina iz šahtne peći (reakcija 7.2). Na taj način se smanjuje emisija CO₂ u atmosferu i eliminira potreba za zasebnim sustavom za uklanjanje CO₂ iz plina koji izlazi iz šahtne peći. Tipični sastav redukcijskog plina je: 55 % H₂, 35 % CO, 2 % CO₂, 6 % H₂O, 1 % CH₄ i 1 % N₂, a njegova temperatura iznosi 980 °C [15].

Redukcijski plin se uvodi u donji dio zone redukcije, tj. donji dio šahtne peći, kreće se prema gore i reducira zasip. Reakcije koje se odvijaju u šahtnoj peći prikazane su na slici 7.3.



Slika 7.3. Reakcije koje se odvijaju u MIDREX[®] šahtnoj peći [15]

Nakon završetka redukcije plin izlazi na vrhu šahtne peći sa temperaturom 400 do 450 °C i slijedi njegovo čišćenje [5]. Dio očišćenog plina zajedno s određenom količinom prirodnog plina upotrebljava se za zagrijavanje reformera. Ostatak plina koji izlazi iz šahtne peći dodaje se zemnom plinu i ta smjesa plinova se konvertira u reformeru u redukcijski plin pomoću katalizatora. Naugljičenje direktno reduciranog željeza i istovremeno hlađenje odvija se u donjem dijelu šahtne peći pomoću zemnog plina, CO ili CO + H₂. Reakcije naugljičenje prikazane su na slici 7.3.

U donjem dijelu šahtne peći direktno reducirano željezo prolazi kroz zonu hlađenja, nakon čega slijedi dodatno hlađenje izvan peći, uklanjanje sitnih čestica i skladištenje. Na taj način dobiva se hladno direktno reducirano željezo (CDRI). Ako se direktno reducirano željezo koje izlazi iz šahtne peći ne hladi već uvodi u postrojenje za vruće briketiranje, dobiva se direktno reducirano željezo briketirano u vrućem stanju (HBI). Pored navedenih načina, direktno reducirano željezo može se odmah nakon izlaza iz šahtne peći ulagati u elektrolučnu peć. Tada se govori o vrućem direktno reduciranom željezu (HDRI).

Primjenom vrućeg direktno reduciranog željeza (HDRI) u elektrolučnoj peći povećava se produktivnost za min. 15 do 20 %, smanjuje potrošnja električne energije za min. 120 do 140 kWh/t čelika, smanjuje potrošnja elektroda za min. 0,5 do 0,6 kg/t čelika, te smanjuje potrošnja vatrostalnog materijala za min. 1,8 do 2,0 kg/t čelika [15]. Udio hladnog direktno reduciranog željeza (CDRI) ili direktno reduciranog željeza briketiranog u vrućem stanju (HBI) u metalnom ulošku za elektrolučnu peć obično iznosi do 30 %. Dodatak direktno reduciranog željeza briketiranog u vrućem stanju (HBI) u visoku peć obično se kreće do 30 %, pri čemu se može očekivati povećanje produktivnosti za ~ 25 % [15].

Direktno reducirano željezo je porozno, čvrsto i sadrži visok udio metalnog željeza. Pored toga sadrži određeni udio ugljika, uglavnom u obliku Fe₃C. Tipičan kemijski sastav i svojstva direktno reduciranog željeza prikazani su u tablici 7.1.

Redukcijski plin za MIDREX[®] postupak najčešće se dobiva iz zemnog plina. Pored toga, može se dobiti i iz koksnog plina ako se u blizini nalazi koksara, ali i plinifikacijom ugljena pri čemu se zbog manje količine kisika ili zraka nego tijekom izgaranja dobiva H₂ i CO, a ne CO₂ i H₂O [15].

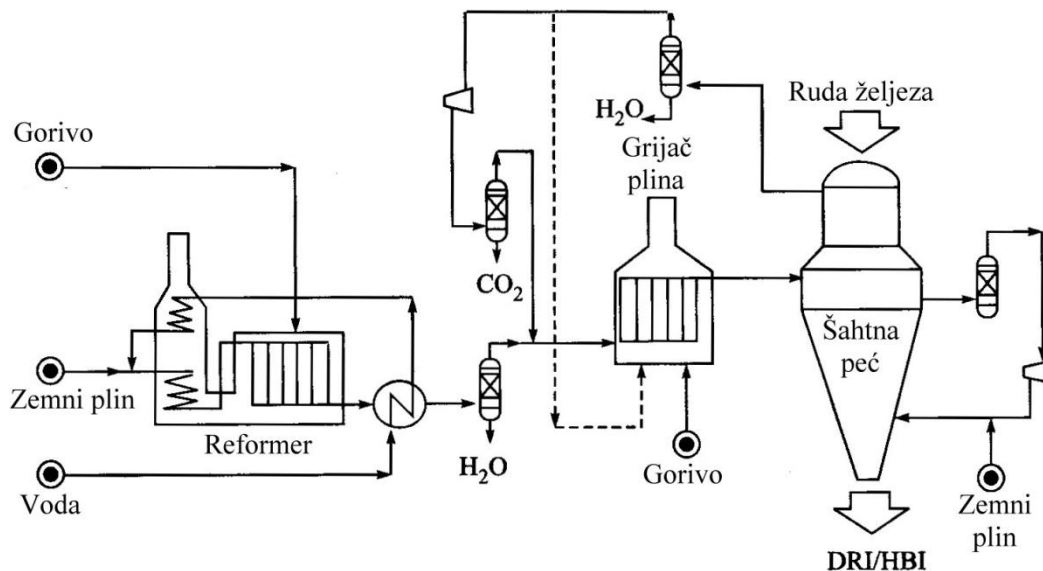
Tablica 7.1. Tipičan kemijski sastav i svojstva direktno reduciranog željeza proizvedenog MIDREX[®] postupkom [15]

	CDRI	HBI	HDRI
Ukupni udio Fe, %	90 – 94	90 – 94	90 – 94
Udio metalnog Fe, %	83 – 90	83 – 90	83 – 90
Metalizacija, %	92 – 97	92 – 96	92 – 96
Udio C, %	1,0 – 3,0	0,5 – 1,5	1,0 – 3,0
Udio P*, %	0,005 – 0,09	0,005 – 0,09	0,005 – 0,09
Udio S*, %	0,001 – 0,03	0,001 – 0,03	0,001 – 0,03
Udio jalovine, %	2,8 – 6,0	2,8 – 6,0	2,8 – 6,0
Udio Mn, Cu, Ni, Cr, Mo, Sn, Pb i Zn, %	U tragovima	U tragovima	U tragovima
Nasipna težina, kg/m ³	1600 - 1900	2400 – 2900	1600 – 1900
Gustoća, g/cm ³	3,4 – 3,6	5,0 – 5,5	3,4 – 3,6
Temperatura, °C	40	80	600 – 700
Tipična veličina, mm	4 - 20	30 x 50 x 110	4 - 20

* - ovisi o porijeklu rude

7.4.2 HyL III postupak

HyL III postupak (Hojalata Y Lamina) potječe iz Meksika. Tijekom 2012. godine HyL III postupkom i njegovim varijantama proizvedeno je 15,8 % svjetske proizvodnje direktno reduciranog željeza, što iznosi 11,67 milijuna t [15]. Postupak je shematski prikazan na slici 7.4.



Slika 7.4. Shematski prikaz HyL III postupka [4]

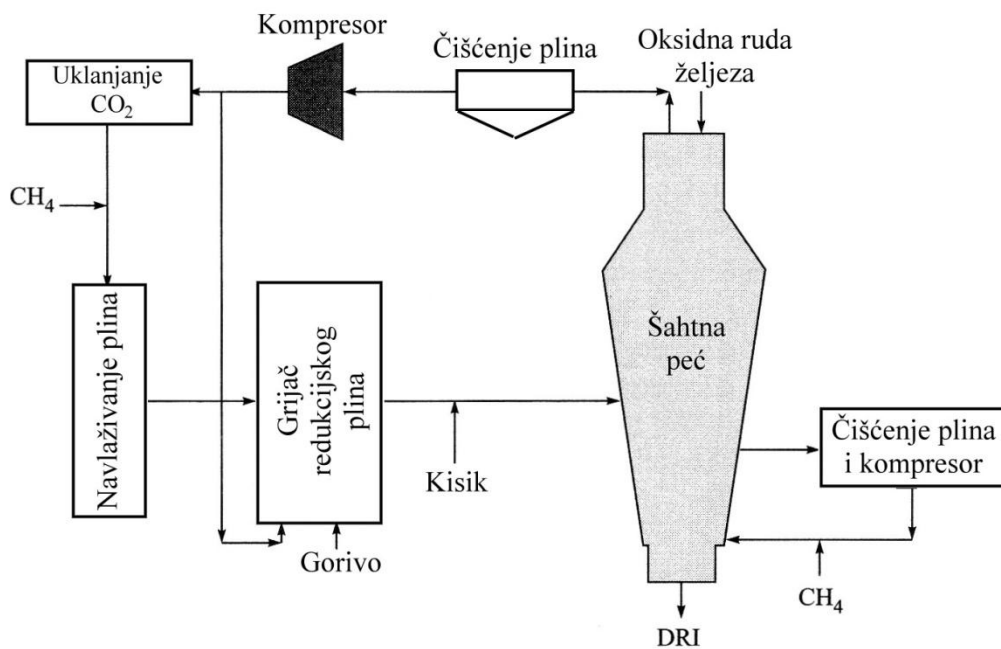
Po načinu rada vrlo je sličan MIDREX[®] postupku. Redukcijski plin se dobiva u reformeru katalitičkom pretvorbom zemnog plina sa parom prema reakciji (7.1), nakon čega se dodatno zagrijava u grijaču. Pored toga upotrebljava se sustav za odstranjivanje CO₂ iz plina koji izlazi iz šahtne peći, što omogućuje bolju kontrolu omjera % H₂ / % CO u redukcijskom plinu. Na taj se način mogu ostvariti različiti omjeri % H₂ / % CO u redukcijskom plinu ovisno o željenom stupnju metalizacije. Redukcija se odvija na temperaturama iznad 950 °C i pod povišenim tlakom (5,0 atm) [4, 14]. Zasip se obično sastoji od 70 % peleta i 30 % komadaste ruda [5].

Zona u kojoj se odvija redukcija je odvojena od zone u kojoj se provodi hlađenje i naugljičenje direktno reduciranog željeza, čime je spriječeno miješanje plinova iz tih zona. To omogućuje neovisnu kontrolu stupnja metalizacije i udjela ugljika u direktno reduciranom željezu.

7.4.3 HyL IV postupak

Nova verzija HyL postupka je HYL IV ili HYL ZR postupak (ZR – engl. *Zero Reforming*) (slika 7.5) [4, 5]. Glavna karakteristika tog postupka je da se reforming postupak kojim se dobiva redukcijski plin odvija u šahtnoj peći, a metalno željezo u direktno reduciranom željezu djeluje kao katalizator. Time se postiže optimalna efikasnost redukcije i nije potreban vanjski reformer u kom se provodi konverzija zemnog plina u redukcijski plin. Zemni plin zajedno s recikliranim plinom uvodi se u navlaživač, gdje se dodaje potrebna količina vode. Nakon toga se plin uvodi u grijač gdje se zagrijava na 900 °C [4, 5]. U cjevovod kojim se plin transportira do šahtne peći dodaje se kisik da bi došlo do djelomičnog

izgaranja plina radi povećanja njegove temperature na $> 1020\text{ }^{\circ}\text{C}$. Taj plin, nakon uvođenja u donji dio šahtne peći, kreće se prema gore ka zoni redukcije, odnosno suprotno od smjera kretanja zasipa. U donjem dijelu zone redukcije, pri kontaktu s direktno reduciranim željezom, dolazi do konverzije plina (reforminga) u redukcijski plin. Redukcija se odvija na temperaturama od 920 do $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, a proizvedeno direktno reducirano željezo ima stupanj metalizacije od 92 do 95% , dok se udio ugljika kreće od 1 do 4% [4]. Pored nižih radnih troškova i troškova održavanja i više kvalitete direktno reduciranog željeza, troškovi izgradnje postrojenja su za 10 do 15% niži u odnosu na postrojenje koje ima vanjski reformer.



Slika 7.5. Shematski prikaz HyL IV (HyL ZR) postupka [4]

7.5 Postupci proizvodnje direktno reduciranog željeza u fluidiziranim reaktorima

Postupcima obogaćivanja ruda mogu se dobiti koncentracije s visokim udjelom željeza, ali istodobno mogu biti i vrlo sitne granulacije (npr. ispod $0,074\text{ mm}$) [3]. Da bi se takva ruda mogla upotrijebiti u visokoj peći, potrebno je provesti peletiranje. Međutim, važna karakteristika tih sitnozrnatih ruda je vrlo kratko vrijeme potrebno za potpunu redukciju. Npr. za potpunu redukciju hematitne rude granulacije $0,074\text{ mm}$ na $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ pomoću H_2 potrebno je 20 s [3]. Kada bi se takva ruda primijenila u postupcima direktne redukcije s mirujućim slojem, vrijeme potrebno za potpunu redukciju po čitavoj visini sloja bilo bi dugo zbog velikog otpora rude za prolaz plina. Zbog toga je za sitnozrnate rude pogodnija redukcija u fluidiziranom (lebdećem) sloju.

Kod redukcije u lebdećem sloju brzina redukcijskog plina mora biti takva da se zrna rude podignu iz mirujućeg sloja, odnosno da sloj rude lebdi. Potrebno je imati na umu da brzina plina ne smije biti previsoka, jer će u tom slučaju plin sa sobom odnositi zrna rude izvan reaktora. Zbog lebdećeg stanja, povećava se protok plina i postižu se velike kontaktne površine između zrna rude i redukcijskog plina. To rezultira povećanjem brzine redukcije, poboljšanjem prijenosa topline i povećanjem produktivnosti.

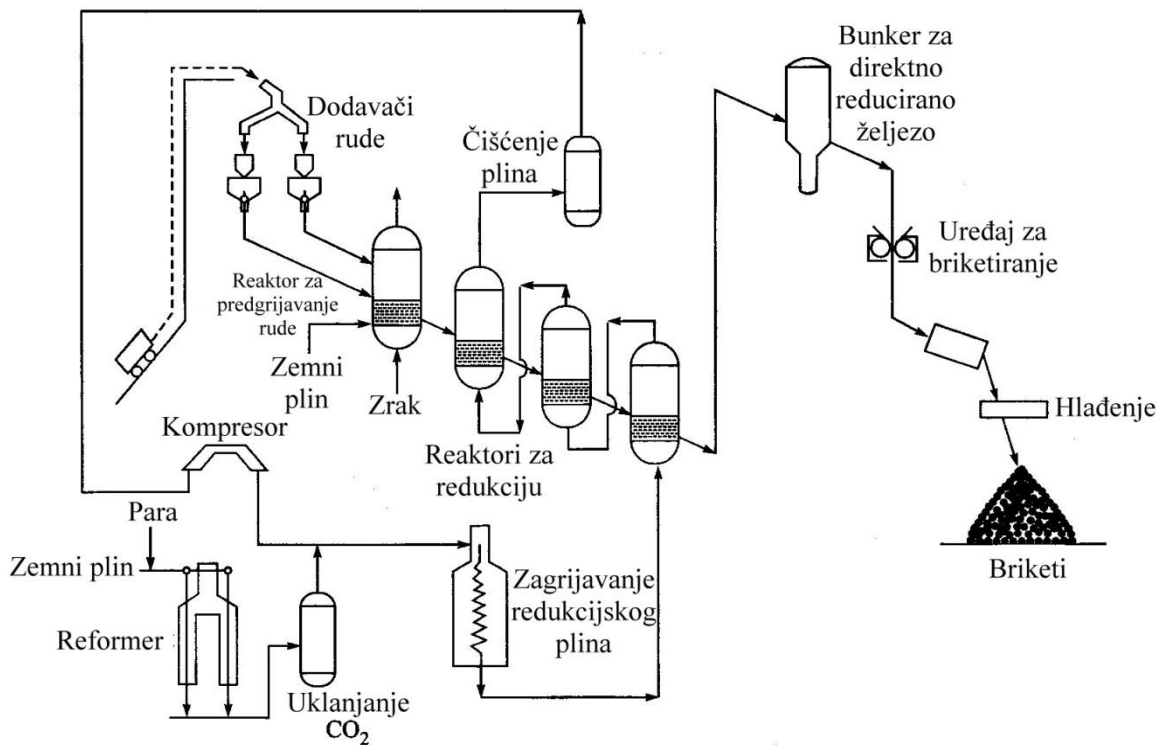
Budući da zrna rude neprestano kruže i mijenjaju položaj u reaktoru, u lebdećem sloju ne može se postići da ona zrna koja su u završnom stupnju redukcije dođu u kontakt s plinom koji je najsvježiji i ima najveći reduksijski potencijal [2, 3]. Zbog toga se primjenom samo jednog sloja ne može postići visoko iskorištenje H_2 , CO i topline. Taj problem se može riješiti primjenom više lebdećih slojeva u jednom reaktoru ili primjenom više zasebnih reaktora koji su međusobno povezani, a svakom reaktoru se nalazi jedan lebdeći sloj. Pri tome se reduktivni plin vodi kroz više reaktora i na taj način postiže visoko iskorištenje H_2 i CO .

Direktno reducirano željezo koje se dobiva ovim postupkom jako je sklono ponovnoj oksidaciji u dodiru sa zrakom zbog sitne granulacije. Zbog toga se odmah nakon redukcije provodi briketiranje.

Iz ove skupine danas se primjenjuju Fior, Finmet i Circored postupak. Ovim postupcima je tijekom 2012. godine proizvedeno 0,7 % svjetske proizvodnje direktno reduciranog željeza [15].

7.5.1 Fior postupak

Fior postupak (engl. *Fluidised Iron Ore Reduction*) upotrebljava se za proizvodnju direktno reduciranog željeza iz sitnozrnatih ruda. Postupak je shematski prikazan na slici 7.6. Konvertiranje zemnog plina u reduksijski plin provodi se pomoću vodene pare. Reduksijski plin sadrži 90 do 92 % H_2 , a CO iz plina se oksidira u CO_2 , zbog čega se provodi naknadno uklanjanje CO_2 [2, 4, 5].



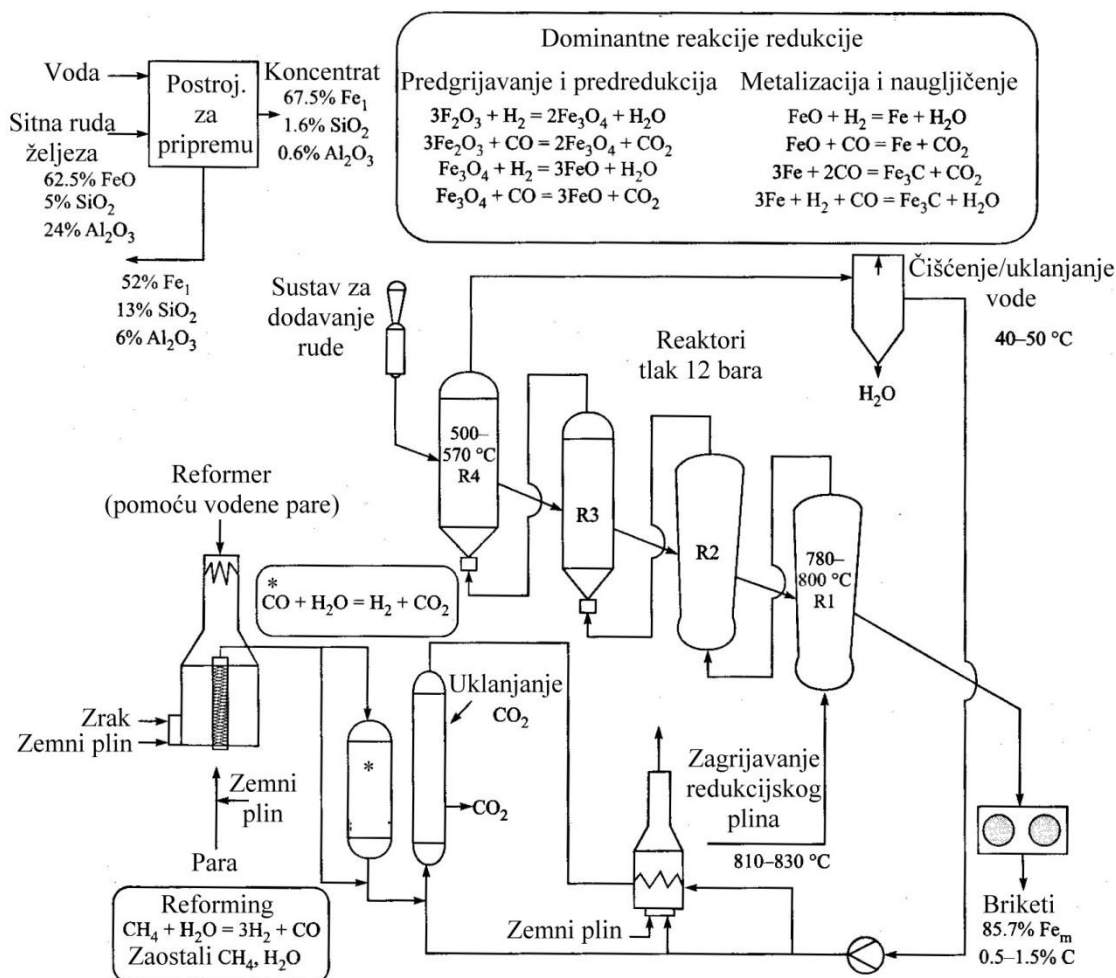
Slika 7.6. Shematski prikaz Fior postupka [4]

Osušena sitnozrnata ruda granulacije 0,044 do 12,7 mm ulaze se u četvrti od ukupno četiri fluidosolid reaktora i zagrijava u njemu pomoću zemnog plina, a potom odlazi u ostala tri reaktora gdje se postepeno reducira [4]. Cjelokupni proces redukcije odvija se na temperaturi

od ~ 850 °C [4]. Svi reaktori rade pod tlakom od 10 atm. Na izlazu iz prvog reaktora dobiva se direktno reducirano željezo zagrijano na 650 °C koje se odmah briketira. Stupanj metalizacije direktno reduciranog željeza proizvedenog ovim postupkom kreće se oko 93 %, a udio ugljika od 0,3 do 6 % [2]. Redukcijski plin zagrijan na 700 do 800 °C uvodi se u donjem dijelu prvog reaktora i kreće se prema gore, odnosno u suprotnom smjeru od kretanja rude [4]. Redukcijski plin koji izlazi iz prvog reaktora uvodi se u drugi reaktor u donjem dijelu, a plin koji izlazi iz drugog reaktora uvodi se u treći reaktor u njegovom donjem dijelu. Plin koji izlazi iz trećeg reaktora nakon čišćenja upotrebljava se u pripremi redukcijskog plina. Ukupno vrijeme zadržavanja rude u svim reaktorima iznosi ~ 90 min. [2].

7.5.2 Finmet postupak

Finmet postupak (slika 7.7) je zapravo razvijena verzija Fior postupka. Redukcijski plin bogat vodikom dobiva se također reforming postupkom iz zemnog plina pomoću vodene pare uz dodatak recikliranog plina koji izlazi iz četvrtog reaktora. Iz svježeg i recikliranog redukcijskog plina uklanja se CO₂ [3]. Poboľšanja u odnosu na Fior proces prvenstveno se napravljena na cirkulaciji plina u cilju smanjenja njegove potrošnje, te povećanja vremena zadržavanja redukcijskog plina u reaktoru.

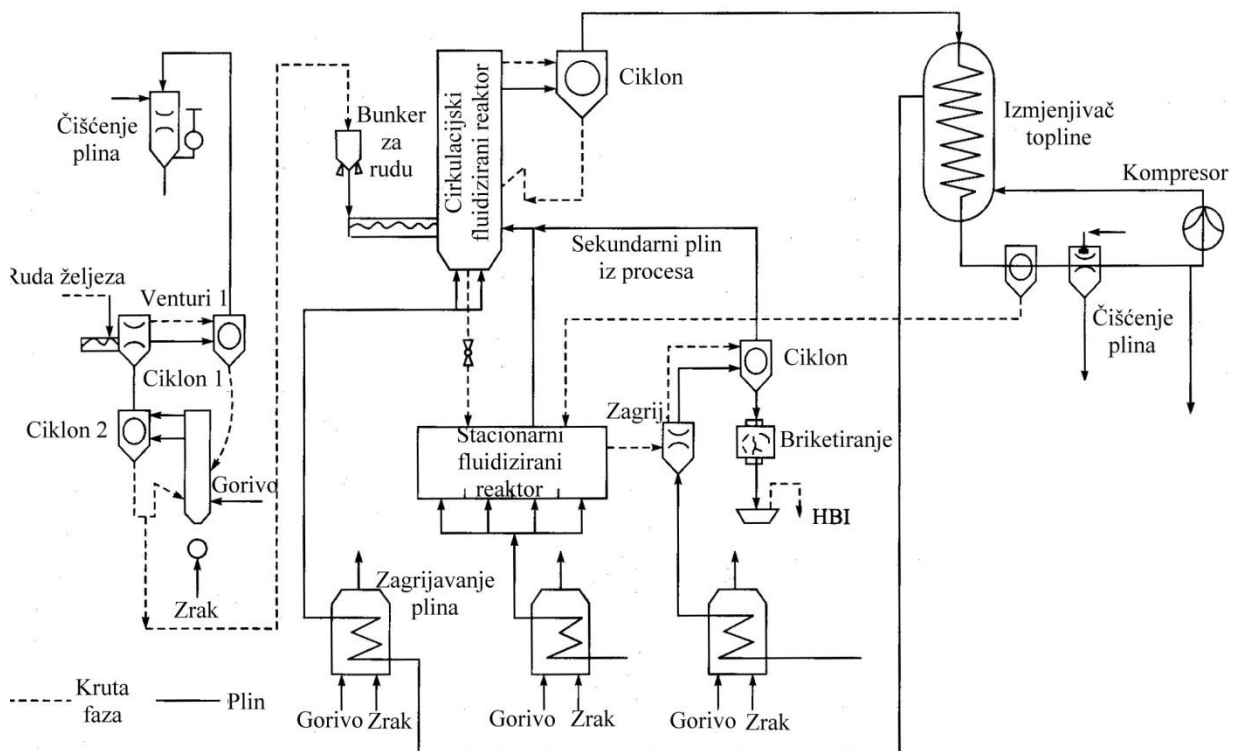


Slika 7.7. Shematski prikaz Finmet postupka [5]

Sitnozrnata ruda granulacije ispod 12 mm ubacuje se u četvrti reaktor gdje se zagrijava na temperaturu od 500 do 570 °C pomoću vrućeg redukcijskog plina koji dolazi iz trećeg reaktora, dok se kod Fior postupka za to upotrebljava zemni plin [4, 5]. Redukcijski plin se uvodi u donjem dijelu prvog reaktora. Ruda se postepeno reducira prolaskom kroz reaktore, a na izlazu iz reaktora broj 1 dobiva se direktno reducirano željezo zagrijano na ~ 650 °C sa stupnjem metalizacije od 93 % koje se odmah briketira. Temperature u reaktorima kreću se od 500 do 800 °C. Najviša temperatura je u reaktoru broj 1 i iznosi od 780 do 800 °C [4, 5]. Reaktori rade pod tlakom od 10,8 do 12,8 atm [4]. Ukupan udio željeza u direktno reduciranom željezu koje se dobiva Finmet postupkom obično iznosi 92 do 93 %, a udio metalnog željeza kreće se od 84 do 85 %. Udio ugljika kreće se u granicama od 0,8 do 1,85 %, udio fosfora do 0,05 %, a udio sumpora do 0,02 % [4].

7.5.3 Circored postupak

Problem koji se javlja tijekom proizvodnje direktno reduciranog željeza u fluidiziranim reaktorima je sintiranje reduciranih čestica rude i s tim povezano okrupnjavanje, što može potpuno spriječiti odvijanje procesa. Zbog toga je razvijen novi postupak proizvodnje direktno reduciranog željeza iz sitnozrnatih ruda, nazvan Circored postupak (slika 7.8). Redukcija se odvija na temperaturama do 650 °C, jer do tih temperatura ne postoji opasnost sintiranja i povezivanja sitnozrnatih čestica rude [4]. Da bi se redukcija mogla odvijati na tako niskim temperaturama potrebna je velika količina redukcijskog plina i visok radni tlak (4 bara) [4, 13]. Redukcijski plin koji se sastoji samo od vodika dobiva se reforming postupkom iz zemnog plina [4, 13]. Premda je tlak visok, nije moguće stvaranje nepoželjnog metana jer u redukcijskom plinu nema CO.



Slika 7.8. Shematski prikaz Circored postupka [4]

Sitnozrnata ruda željeza granulacije 0,1 do 2 mm najprije se suši i predgrijava na ~ 800 °C pomoću zemnog plina u prvom cirkulacijskom fluidiziranom reaktoru [4, 13]. Predgrijana ruda se potom prebacuje u drugi cirkulacijski fluidizirani reaktor gdje se provodi predredukcija kojom se uklanja 70 do 80 % kisika iz rude za ~ 20 min. [4, 13]. Toplina potrebna za odvijanje redukcije u cirkulacijskom fluidiziranom reaktoru dobiva se izgaranjem zemnog plina i zraka.

Djelomično metalizirana rude prebacuje se iz cirkulacijskog fluidiziranog reaktora u stacionarni fluidizirani reaktor koji je podijeljen u nekoliko dijelova i gdje se provodi drugi stupanj redukcije. Da bi se postigao željeni stupanj redukcije, brzina redukcijskog plina u tom reaktoru je niska (od 0,5 do 0,6 m/s), a vrijeme zadržavanja rude dugo (4 h) [13]. Tu ruda dostiže stupanj metalizacije od 92 do 93 % [4, 13]. Plin koji izlazi iz stacionarnog fluidiziranog reaktora uvodi se u cirkulacijski fluidizirani reaktor. Temperatura direktno reduciranog željeza na izlazu iz stacionarnog fluidiziranog reaktora iznosi ~ 630 °C, nakon čega se zagrijava na 700 do 750 °C i briketira [4].

Primjenom cirkulacijskog fluidiziranog reaktora omogućena je velika brzina redukcijskog plina (od 4 do 7 m/s) i ulaz plina koji sadrži veću količinu prašine, a koji dolazi iz stacionarnog fluidiziranog reaktora. Time se postiže vrlo visoko iskorištenje redukcijskog plina.

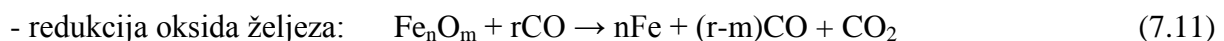
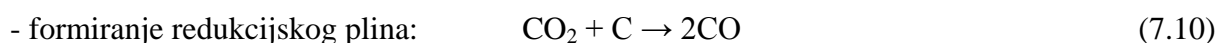
Iz plina koji izlazi iz cirkulacijskog fluidiziranog reaktora u kom se provodi predredukcija izdvajaju se fine čestice rude, koje se potom ubacuju u zadnji segment stacionarnog fluidiziranog reaktora.

Jedna od karakteristika direktno reduciranog željeza proizvedenog ovim postupkom je da ne sadrži ugljik [4, 13].

7.6 Postupci proizvodnje direktno reduciranog željeza u rotacijskim pećima

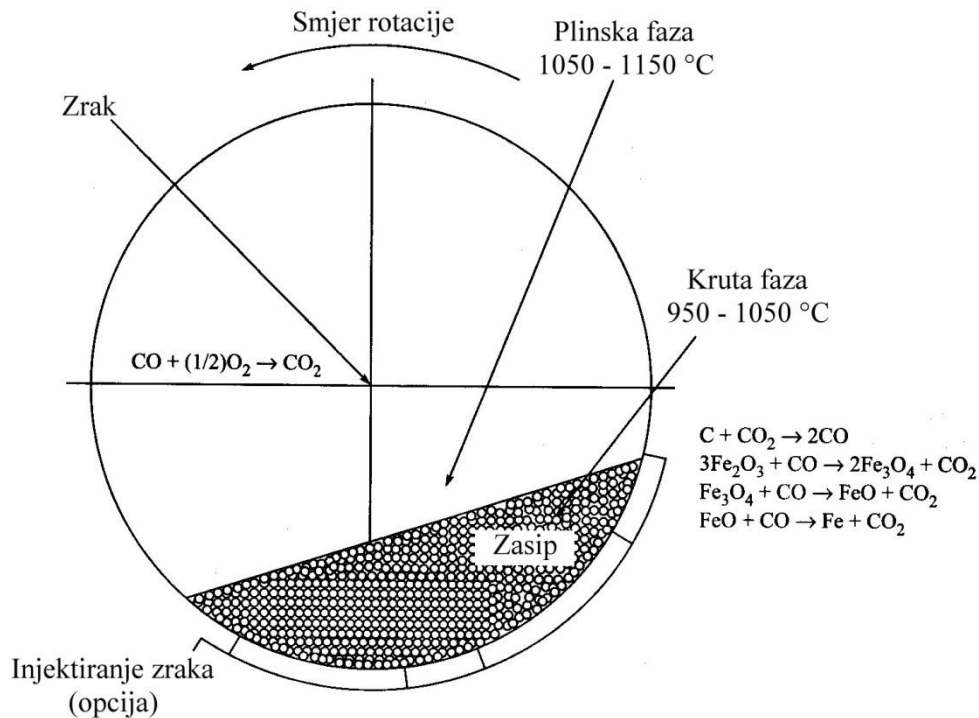
Proizvodnja direktno reduciranog željeza u rotacijskim pećima odvija se tako da se smjesa rude i reducensa kreće kroz cilindričnu peć promjera do 6 m i dužine do 100 m [2, 3]. Upotrebljavaju se kruti reducensi visoke reaktivnosti, kao što su: polukoks, razne vrste ugljena, lignit i koks. Reaktivnost reducensa pokazuje kojom će brzinom CO₂ reagirati sa ugljikom iz reducensa radi formiranja redukcijskog plina CO.

Kod ovih postupaka redukcija oksida željeza odvija se pomoću krutih reducensa. Međutim, kinetički je redukcija moguća samo kao rezultat dviju reakcija [2, 3]:



Reakcije (7.10) i (7.11) odvijaju se u zasipu u peći. Pri tome CO₂ potreban za odvijanje reakcije (7.10) dolazi iz pećne atmosfere (slika 7.9). Kad redukcija započne, CO₂ se dobiva i reakcijom (7.11). Redukcija se počinje odvijati na temperaturama iznad 800 °C [2, 3].

Budući da je redukcija endotermna i da zasip treba zagrijati na ~ 1000 °C, potrebna toplina dobiva se izgaranjem plinskih (zemni, koksni plin), tekućih (mazut, nafta) ili krutih goriva. Gorionici se postavljaju na izlaznoj strani peći gdje direktno reducirano željezo izlazi iz peći, a ponekad i po obodu i dužini plašta peći radi održavanja temperaturnog režima i odgovarajuće atmosfere u peći, te za dovodenje zraka potrebnog za izgaranje CO koji nastaje tijekom direktne redukcije, a koji izlazi iz zasipa po čitavoj dužini zone redukcije.



Slika 7.9. Shematski prikaz reakcija tijekom redukcije u rotacijskoj peći [4]

Kod ovih procesa vrlo je važno da je reaktivnost rude usklađena s reaktivnosti reducensa. Ako je slaba reaktivnost reducensa, visoka reaktivnost rude neće doći do izražaja. U tom slučaju reaktivnost reducensa definira brzinu odvijanja redukcije.

Ključni faktor kod proizvodnje direktno reduciranog željeza u rotacijskim pećima je kontrolirano izgaranje ugljena i njegova konverzija u CO [4]. To se postiže kontroliranim uvođenjem zraka u rotacijsku peć na izlaznoj strani te kroz cijevi postavljene po dužini peći koje se protežu do sredine peći, a povezane su s ventilatorima koji se nalaze na plaštu peći i rotiraju zajedno s peći. Navedene cijevi mogu biti usmjerene prema ulaznoj ili prema izlaznoj strani peći.

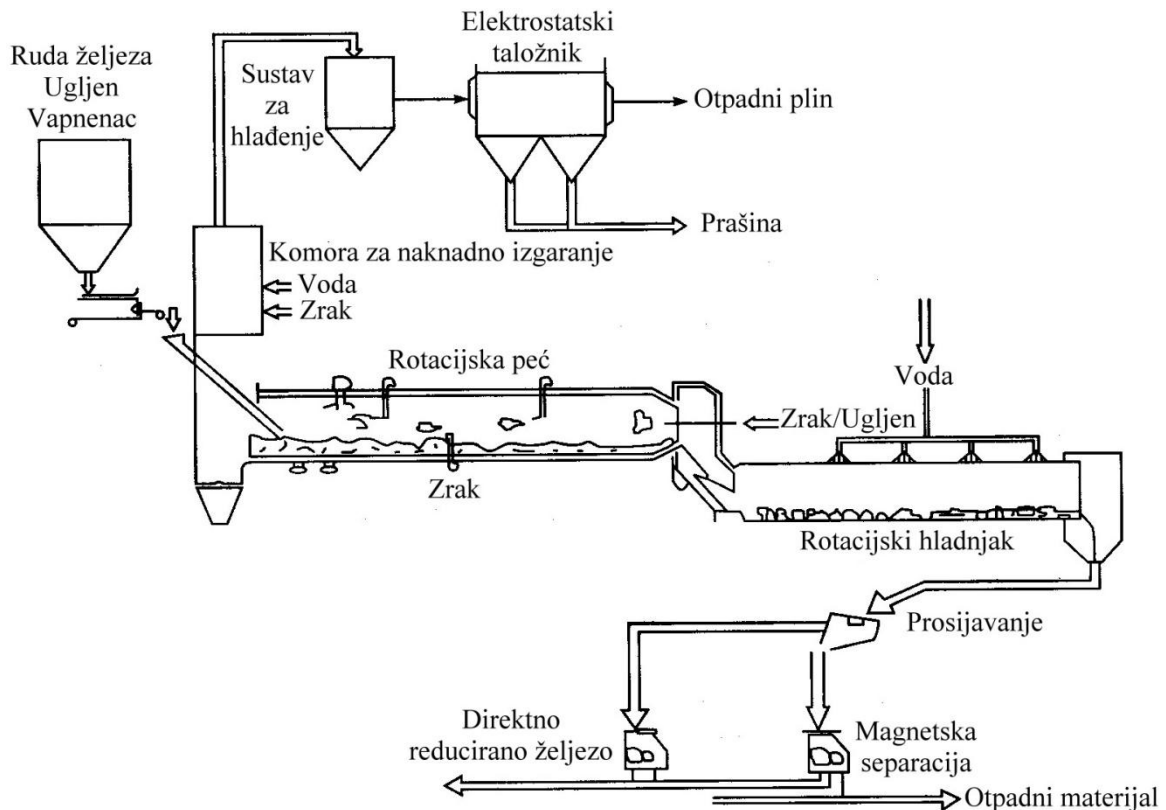
Izgaranjem ugljena nastali CO reducira okside željeza do metalnog željeza tijekom kretanja zasipa od ulazne prema izlaznoj strani peći. Redukcija oksida željeza odvija se postepeno, od hematita do magnetita, potom do FeO i na kraju do metalnog željeza. Redukcija FeO do metalnog željeza odvija se u zadnjih 30 % dužine peći [4]. Tijekom redukcije oksida željeza sa CO nastaje CO₂. Pri tome je bitno da nastali CO₂ brzo reagira sa ugljikom iz ugljena da bi ponovo nastao redukcijski plin CO (reakcija 7.10).

Kao i kod prethodnih postupaka, tijekom proizvodnje direktno reduciranog željeza ne dolazi do taljenja materijala. Temperatura direktno reduciranog željeza na izlazu iz peći iznosi 1000 do 1100 °C, a postiže se stupanj redukcije > 90 % [2, 3].

Tijekom 2012. godine proizvedeno 17,06 milijuna tona direktno reduciranog željeza postupcima sa rotacijskom peći, što predstavlja 23 % svjetske proizvodnje direktno reduciranog željeza [15]. Najznačajniji postupci iz ove skupine su SL/RN, Codir, Accar, DRC, TDR, SIIL i Jindal [4].

7.6.1 SL/RN postupak

SL/RN (engl. *Stelco-Lurgi/Republic Steel–National Lead*) postupak je najstariji i najviše upotrebljavani postupak proizvodnje direktno reduciranog željeza u rotacijskoj peći iz komadaste rude ili peleta. Podatci iz 2012. pokazuju da je u svijetu instalirano 20 takvih postrojenja sa ukupnim godišnjim kapacitetom od 1,8 milijuna t [15]. Postupak je shematski prikazan na slici 7.10.



Slika 7.10. Shematski prikaz SL/RN postupka [4]

Zasip, koji se sastoji od rude, ugljena (koji nije namijenjen za koksiranje) i vapnenca (radi uklanjanja sumpora iz reducensa) ulaže se u rotacijsku peć na ulaznoj strani. Rotacijska peć je nagnuta za $2,5^\circ$ da bi se materijal mogao kretati od ulazne prema izlaznoj strani [4]. Kretanjem kroz peć zasip se postepeno zagrijava na temperaturu redukcije od 950 do 1050 °C [4, 5]. Na drugom kraju peći izlazi direktno reducirano željezo sa stupnjem metalizacije od 92 do 93 %, koje se potom indirektnim putem hladi na temperaturu 100 do 150 °C. Nakon toga se prosijava i podvrgava magnetskoj separaciji radi odvajanja nemetalnih komponenti, a to su uglavnom pepeo ugljena i poguljene komponente.

Dimni plinovi nastali izgaranjem goriva kreću se od izlazne prema ulaznoj strani peći, odnosno suprotno od kretanja materijala. Dodatna količina toplote potrebne za odvijanje procesa dobiva se reakcijom CO sa kisikom iz zraka koji se uvodi u peć na izlaznoj strani, te kroz plašt [13]. Otpadni plinovi se pročišćavaju nakon izlaska iz peći na strani gdje se ulaže materijal.

Ugljen u ovom procesu ne djeluje samo kao reducens, već osigurava i toplinu potrebnu za održavanje temperaturnog profila uložnog materijala u rotacijskoj peći. Pored krupnozrnatog ugljena koji se ubacuje u rotacijsku peć na ulaznoj strani, na izlaznoj strani peći dodaje se sitnozrnati ugljen da bi se proces redukcije mogao uspješno dovršiti, jer je na ~

70 % dužine peći preostalo vrlo malo krupnozrnatog koksa u uložnom materijalu za završetak zadnjih stupnjeva redukcije [5].

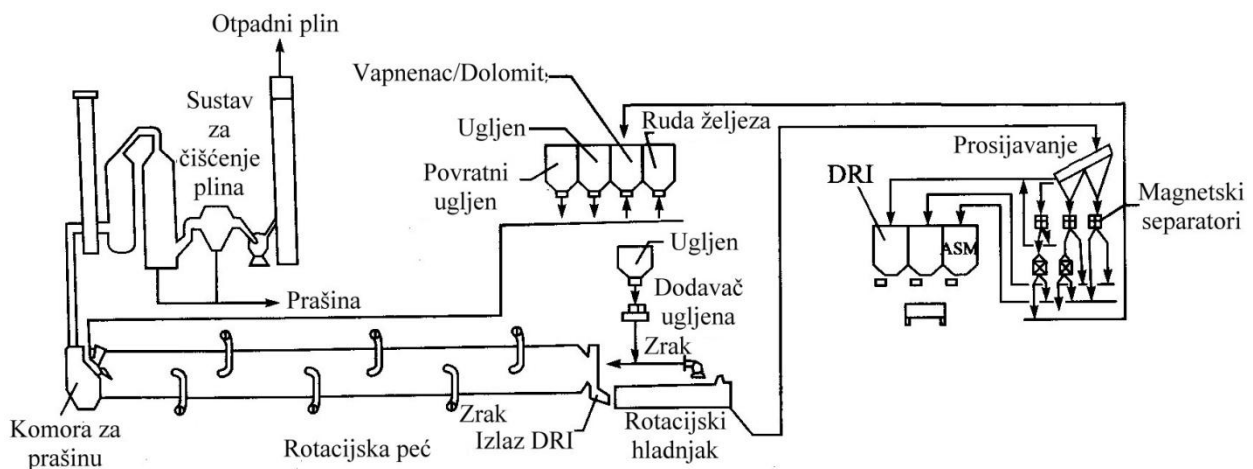
Za pravilno odvijanje procesa u rotacijskoj peći vrlo je važno održavati odgovarajuću temperaturu, odnosno kontrolirati izgaranje ugljena i njegovu konverziju u CO. Ako se pepeo iz ugljena djelomično rastali zbog previsoke temperature, doći će do stvaranja naljepa na zidovima peći, te povezivanja materijala u nakupine koje imaju oblik kugle [5]. Da bi se to spriječilo, temperatura uložnog materijala u peći ne smije biti viša od 950 do 1050 °C da ne dođe do taljenja pepela iz koksa i da se cjelokupni uložni materijal zadrži u krutom stanju [4, 5].

Visoka reaktivnost ugljena potiče reakciju CO₂ iz plinske faze sa krutim ugljikom u uložnom materijalu, što rezultira stvaranjem CO. Budući da je to izrazito endotermna reakcija, visoka reaktivnost koksa automatski osigurava da razlika temperature plina i materijala ne bude viša od maksimalno dozvoljenih 150 °C [4, 5].

Za prerađu ovim postupkom pogodne su rude koje sadrže min. 64 % željeza i ne više od 4 % jalovine [4]. Granulacija komadaste rude trebala bi se kretati od 10 do 30 mm, a peleta od 10 do 16 mm [4]. Reducens mora biti visoko reaktivan, sa što nižim udjelom pepela i sumpora.

7.6.2 Codir postupak

Codir postupak (engl. *Coal Ore Direct Reduction*) je vrlo sličan SL/RN postupku (slika 7.11).



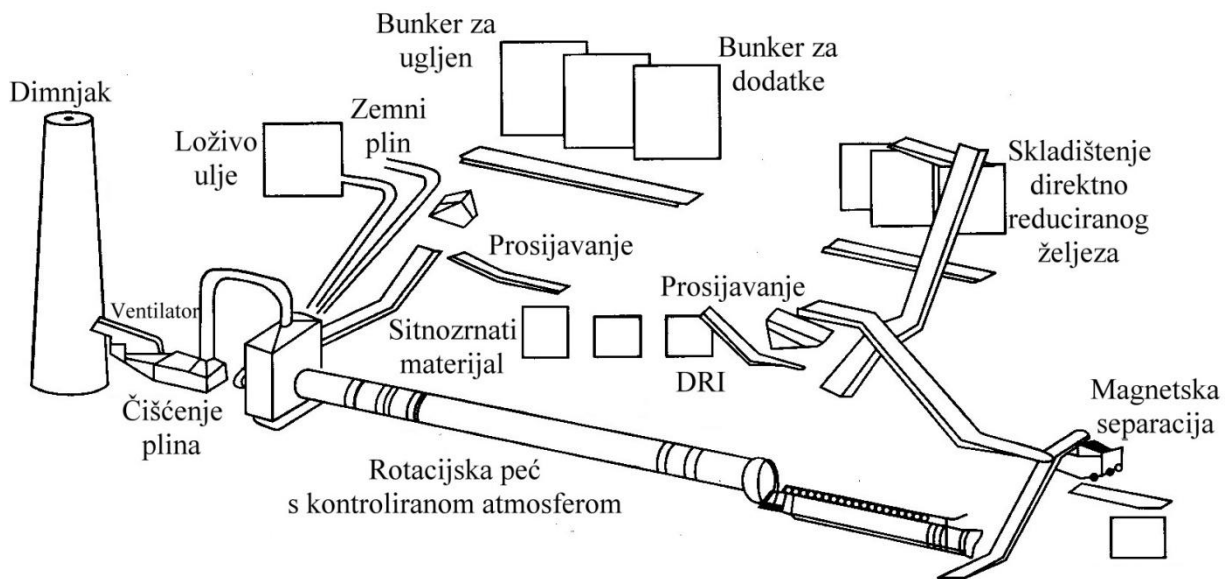
Slika 7.11. Shematski prikaz Codir postupka [4]

Jedinstvena karakteristika ovog postupka je protustrujno injektiranje krupnozrnatog ugljena granulacije 5 do 25 mm (pa čak i do 35 mm u slučaju primjene ugljena visoke reaktivnosti), što je znatno veća granulacija u odnosu na ugljene koji se injektiraju kod ostalih procesa proizvodnje direktno reduciranog željeza u rotacijskoj peći. Ugljen se injektira u peć na izlaznoj strani i distribuira se tako da temperatura materijala u peći ne padne ispod 950 do 1000 °C [4]. Krupne čestice ugljena smještaju se u visokotemperaturnoj zoni rotacijske peći i miješaju se sa zasipom dok se iz njih oslobađaju volatili (hlapljive tvari). U tom slučaju volatili (hidrokarbonati) iz protustrujno injektiranog ugljena u većoj mjeri doprinose procesu redukcije oksida željeza, što u konačnici smanjuje potrošnju ugljena koji se ulaže u peć sa rudom i peletima.

Za preradu ovim postupkom pogodne su rude različite granulacije koje sadrže min. 64 % željeza i ne više od 4 % jalovine [4]. Reducens mora biti visoko reaktivan, sa što nižim udjelom pepela i sumpora.

7.6.3 Accar postupak

Accar postupak (engl. *Allis Chalmers Controled Atmospheric Reduction*) shematski je prikazan na slici 7.12.



Slika 7.12. Shematski prikaz Accar postupka [4]

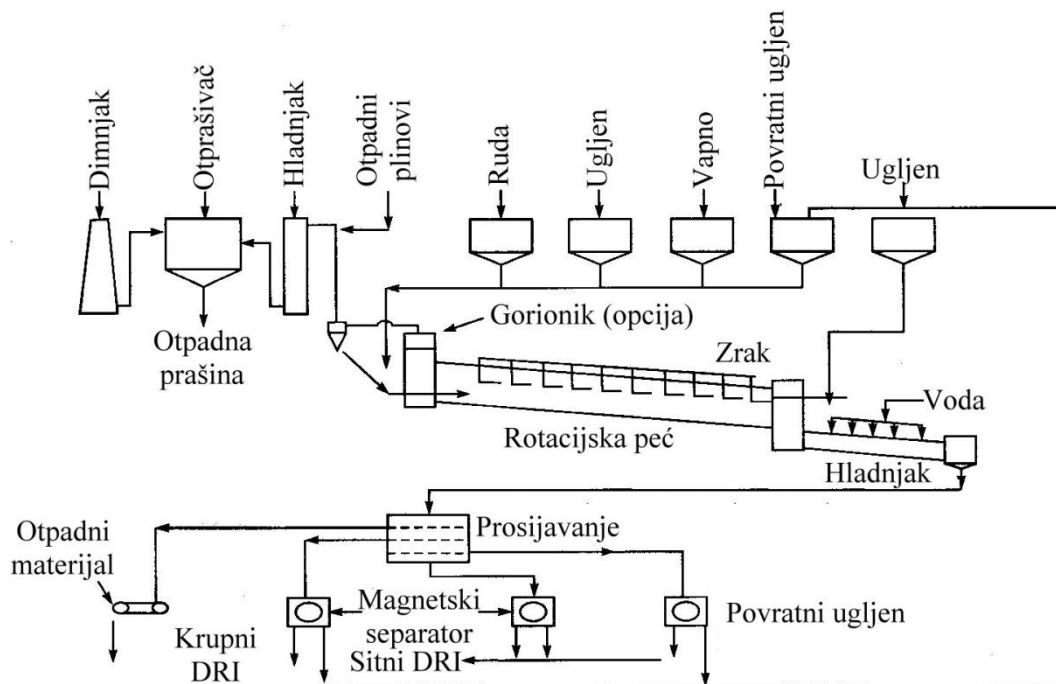
U ovom postupku kao reducens može se upotrijebiti zemni plin ili loživo ulje bez prethodne konverzije, i to samostalno ili u kombinaciji sa ugljenom kao primarnim reducensom. Osim te osnovne razlike, postupak je vrlo sličan SL/RN i Codir postupku.

Ugljen se dodaje u peć zajedno sa oksidnom rudom željeza, a zemni plin ili loživo ulje injektira se ispod zasipa kroz radijalne otvore koji su simetrično raspoređeni u jednako razmaknutim redovima. Raspored otvora je takav da se zemni plin, odnosno loživo ulje i zrak naizmjenično injektiraju kroz isti otvor. Kada se otvor nalazi ispod zasipa, kroz njega se injektira zemni plin, odnosno loživo ulje. Kada se taj otvor nalazi iznad zasipa (zbog okretanja rotacijske peći) kroz njega se injektira zrak. Takav pristup omogućuje striktniju kontrolu temperature po čitavoj dužini peći. Pored toga, postiže se viši udio ugljika u direktno reduciranom željezu, viši stupanj metalizacije, niža potrošnja energije, niža radna temperatura itd. u odnosu na procese koji upotrebljavaju samo ugljen kao reducens [4]. Primjenom zemnog plina ili loživog ulja dobiva se vodik, koji je superiorniji reducens od CO.

Ovim procesom može se reducirati komadasta ruda i peleti. Za preradu ovim postupkom pogodne su rude koje sadrže min. 64 % željeza i ne više od 4 % jalovine [4]. Dobiva se direktno reducirano željezo koje sadrži 1 do 2 % ugljika, a stupanj metalizacije iznosi 90 do 92 % [4]. Reducens mora biti visoko reaktivan, sa što nižim udjelom pepela i sumpora.

7.6.4 DRC postupak

DRC postupak (engl. *Direct Reduction Corporation*) shematski je prikazan na slici 7.13. Zasip za ovaj postupka sastoji se od komadaste rude ili peleta, ugljena i vapnenca. Pored toga, ugljen se upuhuje na izlaznoj strani peći radi stvaranja dodatne topline pored one koja je nastala izgaranjem CO koji izlazi iz zasipa. Po dužini peći postavljeni su termoelementi koji precizno mjere temperaturu, pa je moguće postići striktnu kontrolu temperature reguliranjem količine upuhanog zraka. Otvori kroz koje se upuhuje zrak u zoni predgrijavanja zasipa usmjereni su tako da se zrak kreće u smjeru u kom se kreću i plinovi u rotacijskoj peći (prema ulaznoj strani peći). Međutim, u zoni redukcije otvori kroz koje se upuhuje zrak usmjereni su tako da se zrak kreće u suprotnom smjeru od plinova (prema izlaznoj strani peći). Na taj način se osigurava optimalno razvijanje i prijenos topline u različitim zonama.



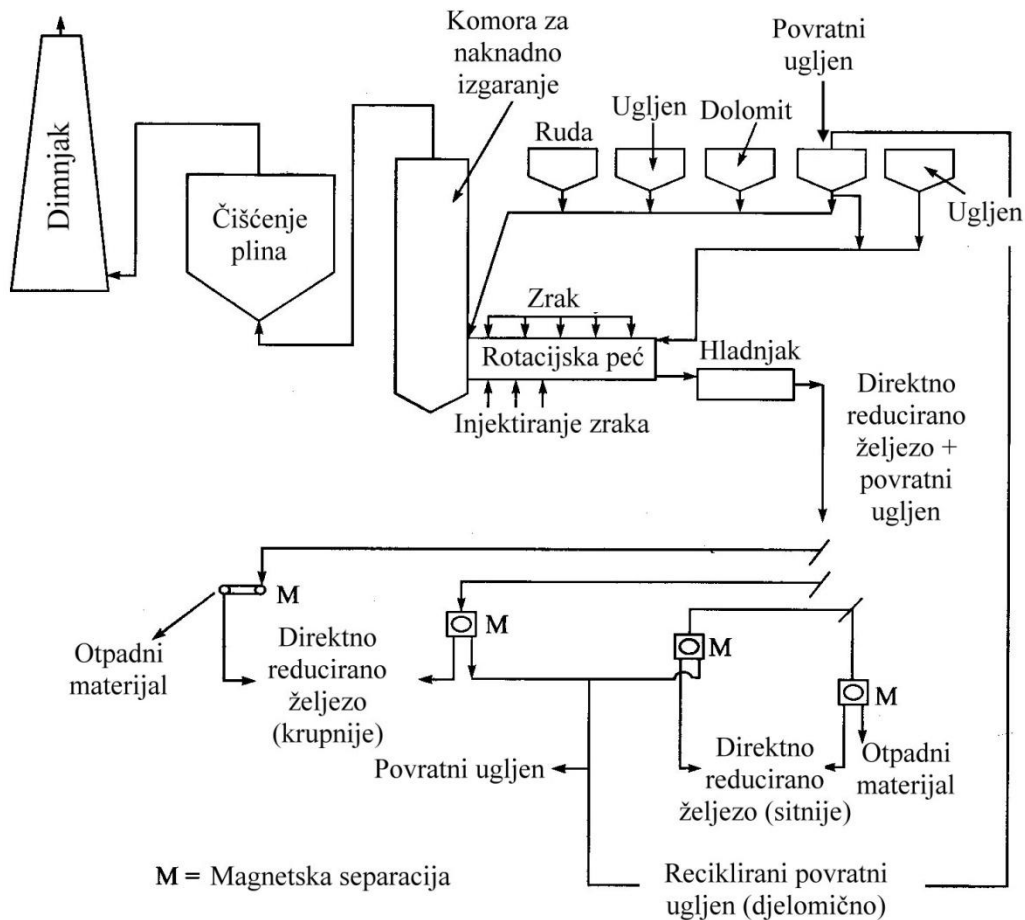
Slika 7.13. Shematski prikaz DRC postupka [4]

Dio ugljena pneumatski se injektira na izlaznoj strani peći (kao i kod većine ostalih postupaka). Međutim, jedinstvena karakteristika ovog postupka je da se putanja protustrujno injektiranog reducensa može mijenjati promjenom položaja ili nagiba cijevi kroz koju se provodi injektiranje.

Ovim postupkom može se reducirati komadasta ruda i peleti. Za preradu ovim postupkom pogodne su rude koje sadrže min. 64 % željeza i ne više od 4 % jalovine [4]. Dobiva se direktno reducirano željezo koje sadrži 0,05 do 0,25 % ugljika, a stupanj metalizacije iznosi 92 do 97 % [4]. Reducens mora biti visoko reaktivan, sa što nižim udjelom pepela i sumpora.

7.6.5 TDR postupak

TDR postupak (engl. *TISCO Direct Reduction*) shematski je prikazan na slici 7.14. U tom procesu ugljen se upotrebljava isključivo kao reducens. Loživo ulje upotrebljava se samo za predgrijavanje rotacijske peći na početku kampanje. Ugljen određene granulacije dodaje se u odgovarajućem udjelu na ulaznoj i izlaznoj strani peći zajedno s dolomitom. Dolomit se dodaje radi uklanjanja sumpora iz ugljena. Direktno reducirano željezo proizvedeno ovim postupkom sadrži od 0,01 do 0,012 % C [4]. Udio ugljika može se u određenoj mjeri povećati raspršivanjem manje količine ulja ili mješavine ulja i ugljena pomoću koplja koje se uvodi u peć na izlaznoj strani. Količina i putanja protustrujno injektiranog ugljena kroz izlaznu stranu peći pomaže održavanju ravnomjernog temperaturnog profila i potrebnih redukcijskih uvjeta po čitavoj dužini rotacijske peći.



Slika 7.14. Shematski prikaz TDR postupka [4]

Direktno reducirano željezo izlazi iz peći sa temperaturom od 950 do 1000 °C, a potom se indirektno hladi vodom na temperaturu od 100 do 150 °C [4]. Nakon toga provodi se magnetska separacija radi odvajanja nemetalnih komponenti.

Direktno reducirano željezo proizvedeno TDR postupkom sadrži od 82 do 84 % metalnog željeza, udio ukupnog željeza kreće se od 90 do 93 %, a stupanj metalizacije iznosi 91 ± 2 % [4]. Udio sumpora je nizak i kreće se od 0,02 do 0,04 %, dok udio fosfora obično iznosi od 0,05 do 0,08 % [4].

Za preradu ovim postupkom pogodne su komadaste rude granulacije 5 do 20 mm i peleti granulacije 6 do 22 mm sa sadržajem željeza od min. 64 % i ne više od 4 % jalovine [4]. Reducens mora biti visoko reaktivan, sa što nižim udjelom pepela i sumpora.

7.6.6 SIIL postupak

U Indiji je proizvodnja direktno reduciranog željeza u rotacijskoj peći započela 1980. godine SIIL postupkom (engl. *Sponge Iron India Ltd.*), koji je vrlo sličan SL/RN postupku [4]. Kapacitet postrojenja iznosio je 30000 t/godini. Rotacijska peć promjera 3 m i dužine 40 m rotirala je brzinom od 0,45 do 0,6 o/min i mogla je preradi 6,7 do 7 t/h rude željeza (granulacije 5 do 20 mm) i 3,5 do 5 t/h ugljena (granulacije do 15 mm) uz mali dodatak vapnenca granulacije 1 do 3 mm [4]. Danas su u upotrebi postrojenja kapaciteta do 90000 t/godini [15].

7.6.7 Jindal postupak

Jindal postupka proizvodnje direktno reduciranog željeza razvila je kompanija Jindal Strips Ltd. [4]. Do danas je instalirano 10 takvih postrojenja sa ukupnim godišnjim kapacitetom od 1,26 milijuna t/godini, što taj postupak proizvodnje direktno reduciranog željeza po kapacitetu smješta na drugo mjesto, odmah iza SL/RN postupka [15].

Komadasta ruda zajedno sa ugljenom i dolomitom ulaže se u nagnutu rotacijsku peć. Materijal u peći kreće se prema izlaznoj strani suprotno od kretanja vrućih plinova pri čemu se zagrijava na temperaturu redukcije. Oko 40 % ugljena ulaže se u peć zajedno s rudom željeza na ulaznoj strani peći, dok se 60 % ugljena injektora u peć na izlaznoj strani da bi se održala pravilna distribucija ugljika u peći. Ovisno o svojstvima rude i ugljena, temperatura materijala u peći kreće se od 1000 do 1080 °C. Proces proizvodnje u rotacijskoj peći traje od 8 do 10 h, a nakon izlaska iz peći direktno reducirano željezo se indirektno hladi vodom na temperaturu ispod 100 °C [4].

Svestranost Jindal postupka očituje se u tome što se mogu upotrijebiti rude željeza i ugljeni slabije kvalitete, a da se pri tome proizvede direktno reducirano željezo sa stupnjem metalizacije iznad 90 % [4]. Pored toga, uspješno se mogu upotrijebiti ugljeni koji sadrže i do 30 % pepela. Jindal postupak može upotrebljavati visokopećni plin, čime se poboljšava proces redukcije, smanjuje stvaranje naljepa na zidovima peći, te smanjuje potrošnja ugljena.

Za preradu ovim postupkom najpogodnija granulacija rude ili peleta kreće se od 6 do 18 mm. Udio željeza u rudi trebao bi biti min. 66 %, a udio jalovine maks. 4 % [4]. Reducens mora biti visoko reaktivan, sa što nižim udjelom pepela i sumpora.

8. PROIZVODNJA SIROVOG ŽELJEZA REDUKCIJSKIM TALJENJEM

8.1 Osnovne karakteristike postupka

Proizvodnja sirovog željeza u visokoj peći zahtjeva primjenu skupog koksa i kvalitetno pripremljen zasip. S druge strane, za proizvodnju direktno reduciranog željeza potrebna je velika količina plinskih ili krutih reducensa, tj. zemnog plina ili ugljena, čije su cijene također u stalnom porastu. Zbog toga su razvijeni postupci proizvodnje sirovog željeza redukcijским taljenjem (engl. *smelting reduction*), kod kojih se primjenjuju jeftina kruta goriva, odnosno ugljeni koji nisu namijenjeni za koksiranje [12]. Pri tome se mogu upotrebljavati oksidne rude željeza koje nisu pogodne za proizvodnju sirovog željeza u visokoj peći zbog fizikalnih i kemijskih razloga, kao što su npr. praškasta ruda, otpadni željezni oksidi itd. [5]. Iz naziva proizlazi da se tijekom tih postupaka odvija i redukcija i taljenje.

Razvoju postupaka proizvodnje sirovog željeza redukcijским taljenjem doprinio je i sve veći broj željezara u kojima je proces proizvodnje čelika baziran na elektrolučnim pećima, odnosno smanjenje broja klasičnih integralnih željezara u kojima se čelik proizvodi po liniji visoka peć-kisikov konvertor.

Za zagrijavanje i redukciju u tim postupcima mogu se upotrijebiti sve vrste ugljena bez značajnije prethodne pripreme ili prerade [2, 3]. Obzirom da je proizvod tekuće sirovo željezo, tijekom tih procesa dolazi do odvajanja jalovine u obliku troske. Pored toga, potrošnja energije je niska jer procesi redukcije i taljenja nisu razdvojeni gledano sa metalurškog stanovišta.

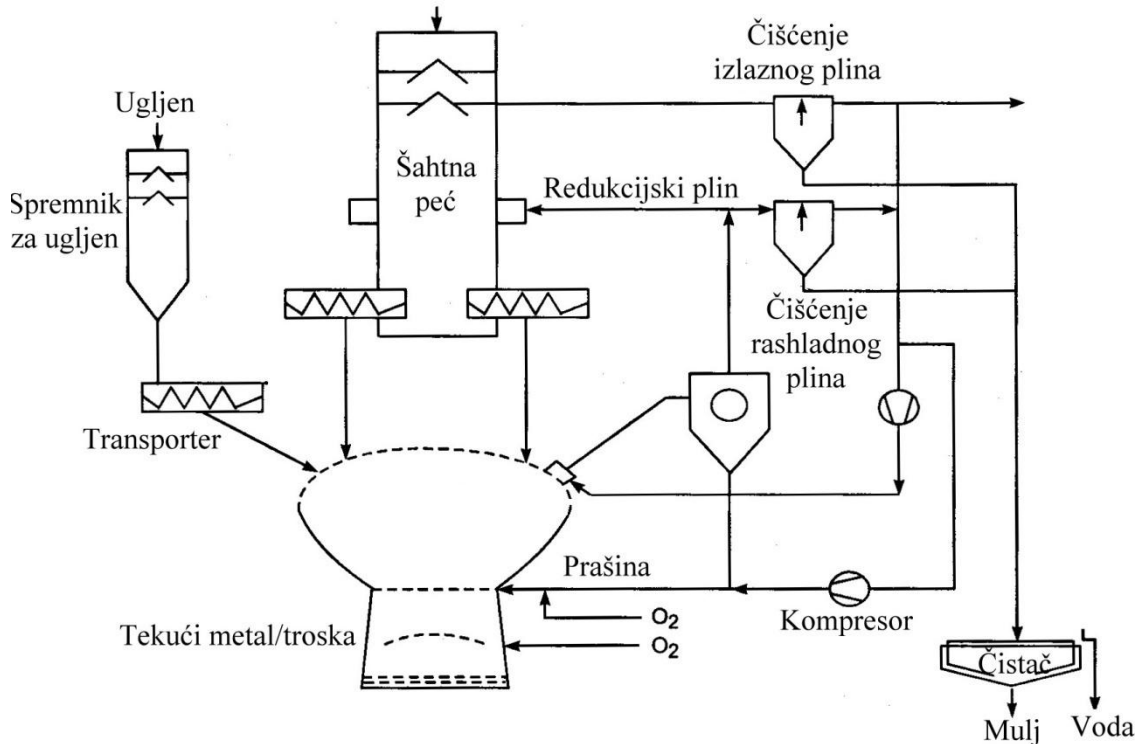
Kod većine postupka proizvodnje sirovog željeza redukcijским taljenjem upotrebljavaju se dva reaktora [2, 3]. U jednom se odvija redukcija, a u drugom taljenje. Reaktor u kom se provodi redukcija nalazi se iznad ili pokraj reaktora u kom se provodi taljenje. Takva koncepcija omogućuje da se vrući reducirani zasip tali u reaktoru za taljenje. S druge strane, plin koji nastaje u reaktoru za taljenje, bez potrebe za dodatnim zagrijavanjem, upotrebljava se u reaktoru u kom se provodi redukcija. Redukcija se provodi plinom koji se dobiva uplinjavanjem ugljena, a toplina potrebna za taljenje dobiva se iz ugljena ili električne energije. Pored izvedbe s dva reaktora, postoje i postupci koji upotrebljavaju samo jedan reaktor.

Tijekom povijesti razvijeni su brojni postupci redukcijskog taljenja. Međutim, samo manji broj njih se danas komercijalno upotrebljava. Najznačajniji postupci za proizvodnju sirovog željeza redukcijским taljenjem su: Corex, Hismelt, Finex, Fastmelt, ITmk3 i Tecnoled [5].

Pored postupaka redukcijskog taljenja koji se zasnivaju na primjeni jeftinih krutih goriva, odnosno ugljena koji nisu namijenjeni za koksiranje, razvijeni su i postupci koji upotrebljavaju plazmu [2, 3, 16]. Ti postupci nemaju širu komercijalnu primjenu. Najznačajniji postupak iz te skupine je Plasasmelt postupak [1, 16].

8.2 Corex postupak

Corex je najčešće upotrebljavani postupka za proizvodnju sirovog željeza redukcijskim taljenjem. Shematski je prikazan na slici 8.1.



Slika 8.1. Shematski prikaz Corex postupka [5]

Komadasta ruda, peleti, sinter, gotovo iste kvalitete kao i za visoku peć, ili mješavina navedenih sirovina zajedno s taliteljima (radi uklanjanja sumpora) dodaju se šahtnu peć gdje se provodi predredukcija. Plinifikacija ugljena, odnosno stvaranje redukcijskog plina potrebnog za redukciju u šahtnoj peći odvija se u reaktoru u kom se provodi taljenje direktno reduciranog željeza, a kao sredstvo za plinifikaciju upotrebljava se kisik. Ugljen granulacije 6 do 50 mm (50 % iznad 10 mm) uvodi se kroz svod reaktora u kom se provodi taljenje i plinifikacija [5, 13]. Pod djelovanjem visoke temperature i kisika dolazi do izgaranja ugljena u fluidiziranom (lebdećem) sloju jer reaktor radi pod tlakom od 5 bara [3, 5]. U šahtnoj peći dobiva se direktno reducirano željezo sa stupnjem metalizacije iznad 90 %, koje se potom pomoću transportera prebacuje u reaktor za taljenje gdje se dovršava redukcija (u prisutnosti sitnog koksa nastalog uvođenjem ugljena u reaktor radi stvaranja redukcijskog plina), tali direktno reducirano željezo i odvijaju preostale reakcije kojima se stvara sirovo željezo i troska. [2]. Sirovo željezo i troska ispuštaju se iz reaktora za taljenje na isti način kao iz visoke peći [2]. Sirovo željezo proizvedeno Corex postupkom prosječno sadrži 4,3 % C, 0,2 % Si, 0,03 % P i 0,03 % S, a njegova temperatura iznosi 1400 do 1500 °C [2, 5].

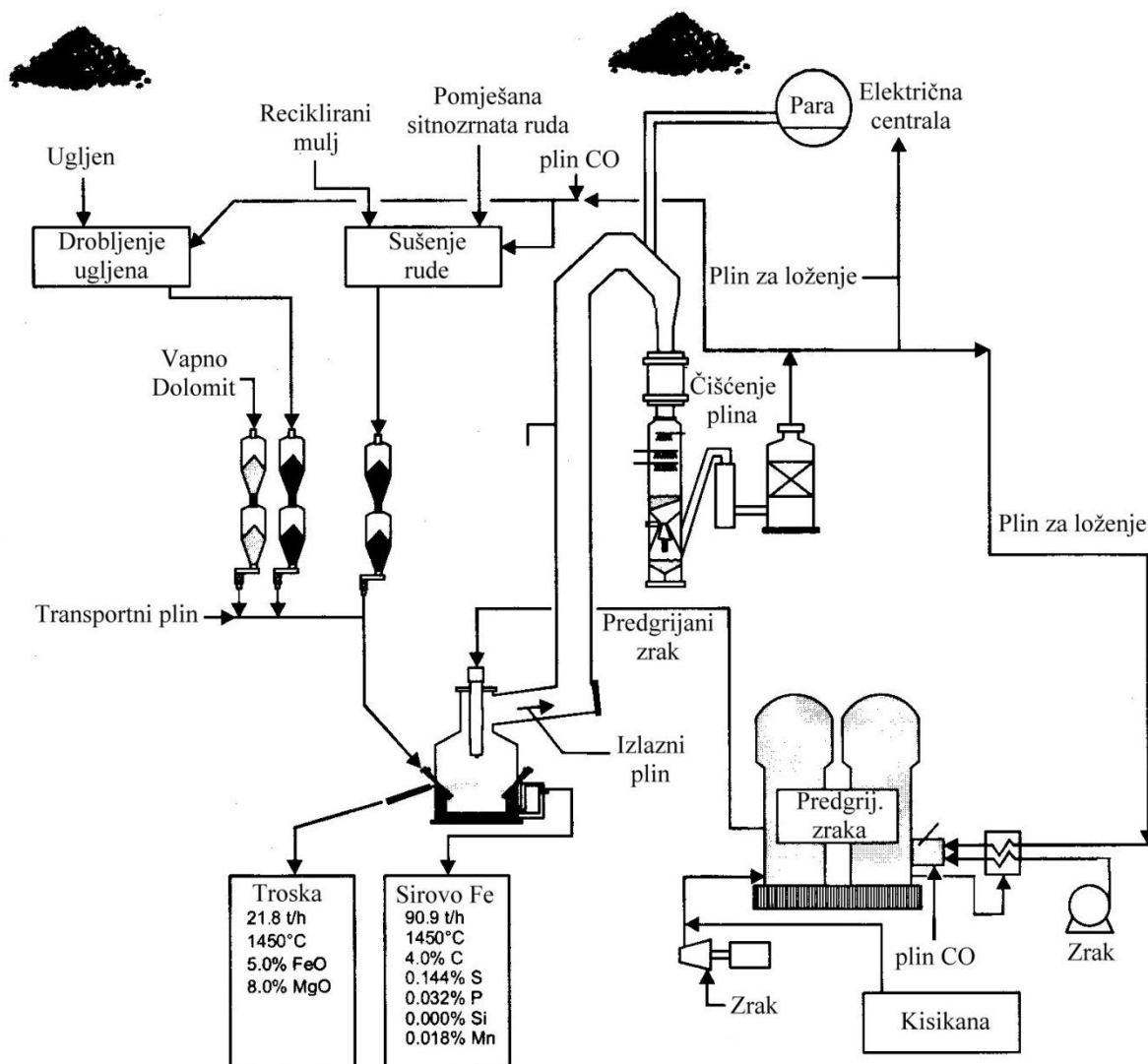
Redukcijski plin koji nastaje u reaktoru za taljenje uglavnom se sastoji od CO i H₂, a njegova temperatura kreće se od 1000 do 1100 °C [2]. Iz tog plina izdvaja se sitna prašina u ciklonu koja se ponovo vraća u reaktor za taljenje. Pomoću rashladnog plina temperatura redukcijskog plina snižava se na 800 do 850 °C, radi postizanja optimalnih reduktivnih uvjeta u šahtnoj peći [2].

Troškovi izgradnje Corex postrojenja i postrojenja za proizvodnju kisika za 40 do 120 % su niži u odnosu na troškove izgradnje visoke peći, koksare i postrojenja za sinteriranje [2].

Pored toga, za rad Corex postrojenja potrebna je samo trećina radnog osoblja u odnosu na radno osoblje potrebno za rad visoke peći i koksare. Pored toga, Corex postupak u znatno manjoj mjeri onečišćuje zrak u odnosu na visoku peć i koksaru.

8.3 Hismelt postupak

Hismelt postupak shematski je prikazan na slici 8.2.

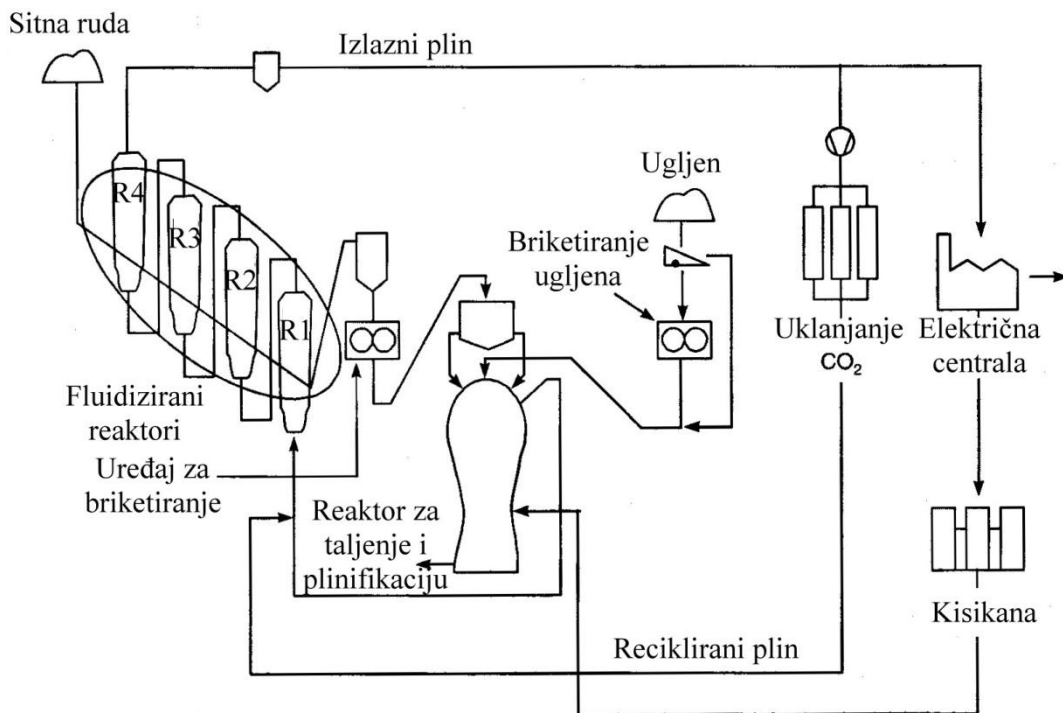


Slika 8.2. Shematski prikaz Hismelt postupka [5]

Sitnozrnata oksidna ruda, koja može biti i predgrijana na 400 do 500 °C izlaznim plinovima iz procesa radi povećanja kapaciteta postrojenja, zajedno sa sitnim ugljenom i taliteljima injektira se kroz specijalno konstruirana vodom hlađena koplja u talinu željeza koja je zasićena ugljikom [5]. Kao rezultat, postiže se intenzivna redukcija oksida željeza pomoću ugljika iz taline i brzo formiranje troske. Pri tome dolazi do dovoljno velike turbulencije u talini da se osigura efektivno miješanje. U ovom postupku ne upotrebljava se čisti kisik, već zrak ili zrak obogaćen kisikom (~ 30 % kisika). Emisija CO₂, SO_x, i NO_x je znatno manja nego tijekom procesa proizvodnje sirovog željeza u visokoj peći.

8.4 Finex postupak

Finex postupak shematski je prikazan na slici 8.3. Za taj postupka upotrebljava se sitnozrnata ruda granulacije ispod 8 mm koja se predgrijava i reducira do direktno reduciranog željeza u četiri fluidizirana reaktora koji rade pod tlakom od 4 do 5 bara [5]. Prema tome, Finex postupak je sličan Finmet postupku. U fluidiziranim reaktorima R3 i R4 ruda se predgrijava do temperature potrebne za redukciju, a koja se može prilagoditi djelomičnim izgaranjem plina koji dolazi iz fluidiziranog reaktora R2. U fluidiziranom reaktoru R2 postiže se stupanj redukcije od ~ 30 %, dok je stupanj redukcije u fluidiziranom reaktoru R1 oko 90 % [5]. Redukcijski plin dolazi iz reaktora u kom se provodi plinifikacija i taljenje.



Slika 8.3. Shematski prikaz Finex postupka [5]

Direktno reducirano željezo koje izlazi iz reaktora R1 je sitne granulacije [5]. Zbog toga se prije ulaganja u reaktor u kom se provodi taljenje i plinifikacija mora okrupniti u preši za vruće briketiranje. Taj korak je nužan da bi se osigurala propusnost sloja materijala u reaktoru za taljenje i plinifikaciju. Sitni ugljen također se briketira prije ulaganja u reaktor u kom se provodi taljenje i plinifikacija, a plinificira se pomoću kisika. Taj plin se upotrebljava za redukciju sitnozrnate rude u fluidiziranim reaktorima koji se nalaze prije reaktora za taljenje i plinifikaciju. Okrupnjeno direktno reducirano željezo ulaže se u reaktor za taljenje i plinifikaciju gdje se provodi daljnja redukcija do 100 % metalnog željeza, taljenje i naugljičenje tekućeg sirovog željeza. Nečistoće se izdvajaju u trosku. Obzirom da se provodi okrupnjavanje direktno reduciranog željeza prije ulaganja u reaktor za taljenje i plinifikaciju, ovim postupkom mogu se prerađivati sitnozrnate rude i ugljeni, što nije slučaj kod Corex postupka [5]. Pored toga, koncepcija Finex postupka omogućuje da se eliminiira još jedno ograničenje Corex postupka, a to je da su vremena zadržavanja materijala u reaktoru za taljenje i reaktoru za redukciju međusobno usko povezana.

8.5 Fastmelt postupak

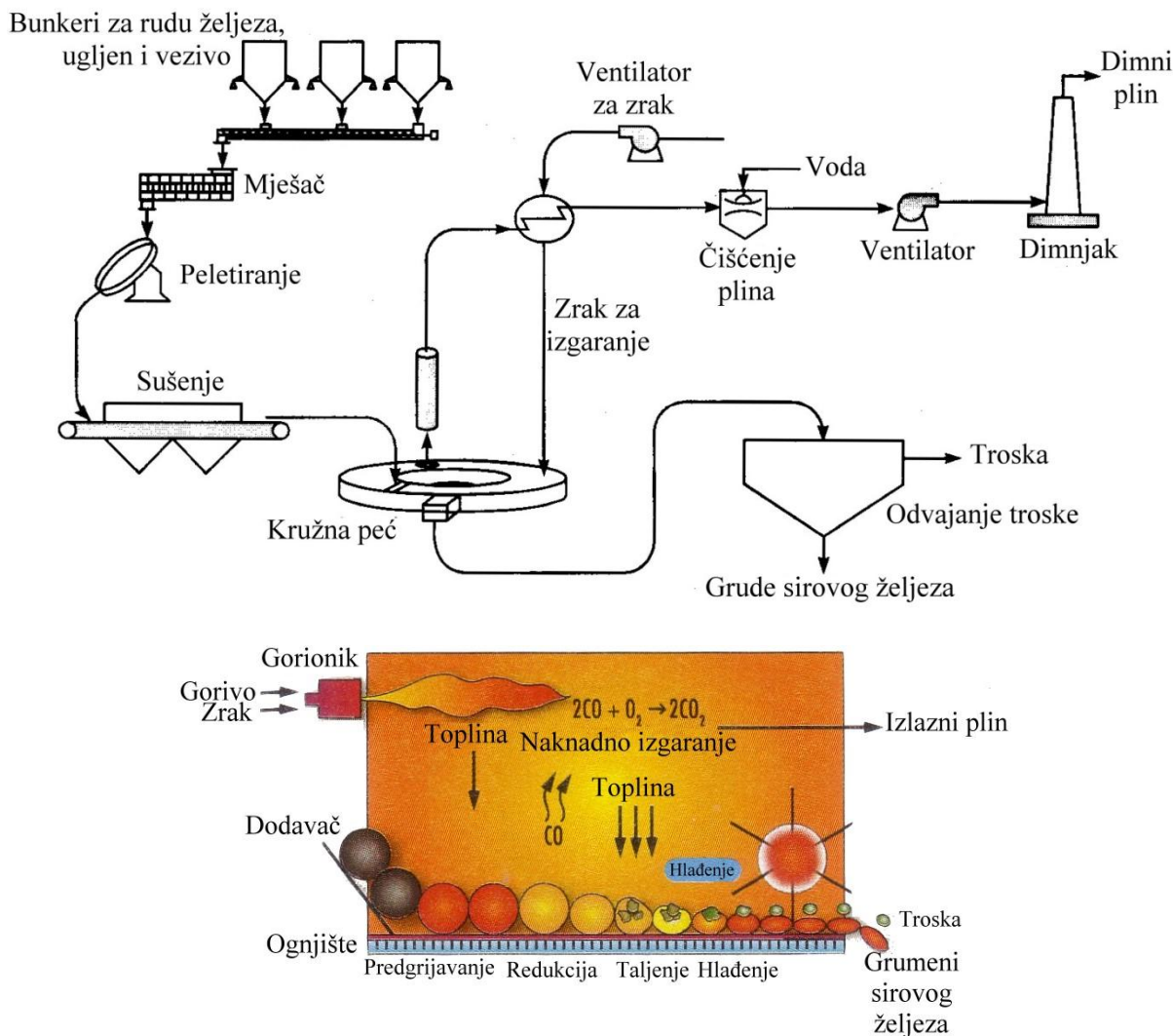
U zadnjih desetak godina intenzivno se istraživalo na primjeni kružnih peći za redukciju oksida željeza [5]. U svim postupcima u kojima se upotrebljava kružna peć redukcija se odvija vrlo brzo, a upotrebljava se mješavina sitne rude i krutog reducensa.

Međutim, završni proizvod nakon direktne redukcije sadrži svu jalovinu koja potječe iz rude te sitne čestice ugljena. Jalovina se može ukloniti jedino tijekom naknadnog taljenja. Problem postaje još izraženiji kada se upotrijebe otpadni materijali iz procesa proizvodnje čelika koji sadrže željezo. Fastmelt postupak je razvijen za taljenje upravo takvog direktno reduciranog željeza koje sadrži veći udio jalovine [5]. Taljenje se provodi u stacionarnoj elektrolučnoj peći. Osim taljenja direktno reduciranog željeza i uklanjanja jalovine, u elektrolučnoj peći preostali FeO u direktno reduciranom željezu reducira se do željeza. Pored toga, uklanja se sumpor iz tekućeg sirovog željeza i prilagođava udio ugljika u njemu.

8.6 ITmk3 postupak

ITmk3 postupak (eng. *Ironmaking Technology Mark Three*) je razvijen iz Fastmelt postupka. U tom postupku upotrebljava se sitna ruda i ugljen koji nije namijenjen za koksiranje, a proizvodi se visokokvalitetno sirovo željezo [5, 15]. Prema tome, za ovaj postupak nisu potrebni klasični peleti, sinter i koks. Postupak je shematski prikazan na slici 8.4.

Sitna oksidna ruda željeza (obično granulacije manje od 4 mm) koja sadrži min. 60 % željeza i ugljen miješaju se, a potom se ta mješavina peletira i suši [15]. Peleti se ulažu u kružnu peć u jednom ili dva sloja. Kako se podnica, tj. ognjište peći okreće, peleti se zagrijavaju na 1350 do 1450 °C pomoću gorionika koji su postavljeni iznad podnice te izgaranjem plinova koji se oslobađaju iz peleta [15]. Prema tome, energija potrebna za redukciju i taljenje dobiva se iz gorionika i izgaranjem plinova koji se oslobađaju iz peleta ($\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$). Jedan pun okret podnice traje približno deset minuta, a u tom periodu se obavi redukcija i taljenje peleta [5, 15]. Peleti se tale u zadnjoj zoni kružne peći pri čemu se dobiva visokokvalitetno sirovo željezo i troska kao nusproizvod. Nakon toga se grude, odnosno grumeni željeza odvajaju se od troske. Grude željeza sadrže od 96 do 97 % metalnog željeza, 2,5 do 3,0 % ugljika i 0,05 do 0,07 % sumpora, a njihova veličina kreće se od 5 do 25 mm [15]. Takav proizvod je vrlo pogodan uložni materijal za elektrolučnu peć ili kisikov konvertor u procesu proizvodnje čelika.

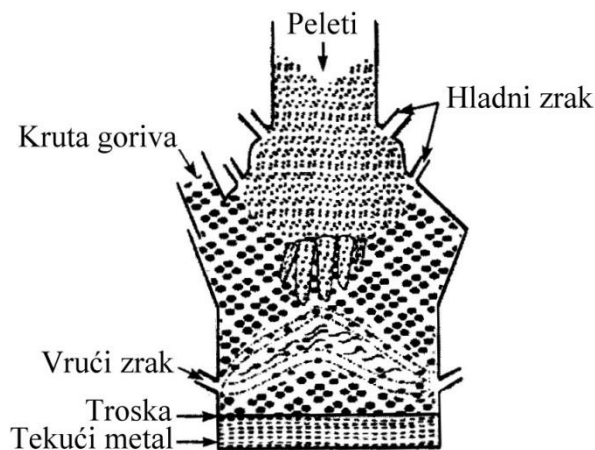


Slika 8.4. Shematski prikaz ITmk3 postupka [5, 15]

8.7 Tecnored postupak

Kod Tecnored postupka upotrebljava se niska šahtna peć specifične konstrukcije u koju se ulažu suhi hladno vezani, samotaljivi, samoreducirajući peleti koji sadrže ugljik (poznati kao Tecnored peleti), a produkt je tekuće sirovo željezo [5]. Glavna karakteristika tog postupka je da upotrebljava relativno jeftine materijale – sitnozrnatu rudu željeza i sitnozrnati ugljen kao reducens/gorivo. Proces je shematski prikazan na slici 8.5.

Peleti se u peći zadržavaju samo 30 do 40 min., što je omogućeno miješanjem rude i ugljena tijekom peletiranja [5]. Komadasti koks granulacije 30 do 60 mm dodaje se u peć ispod područja u kom se nalaze vrući peleti. Zrak zagrijan na ~ 1150 °C upuhuje se u peć kroz sapnice koje se nalaze u donjem dijelu peći, čime se postiže izgaranje koksa. Hladan zrak upuhuje se u gornji dio peći radi izgaranja CO koji je nastao tijekom redukcije ($CO \rightarrow CO_2$) [13]. Temperatura tekućeg sirovog željeza kreće se od 1380 do 1430 °C, a sadrži 3 do 4,5 % C i 0,2 do 1 % Si [5].

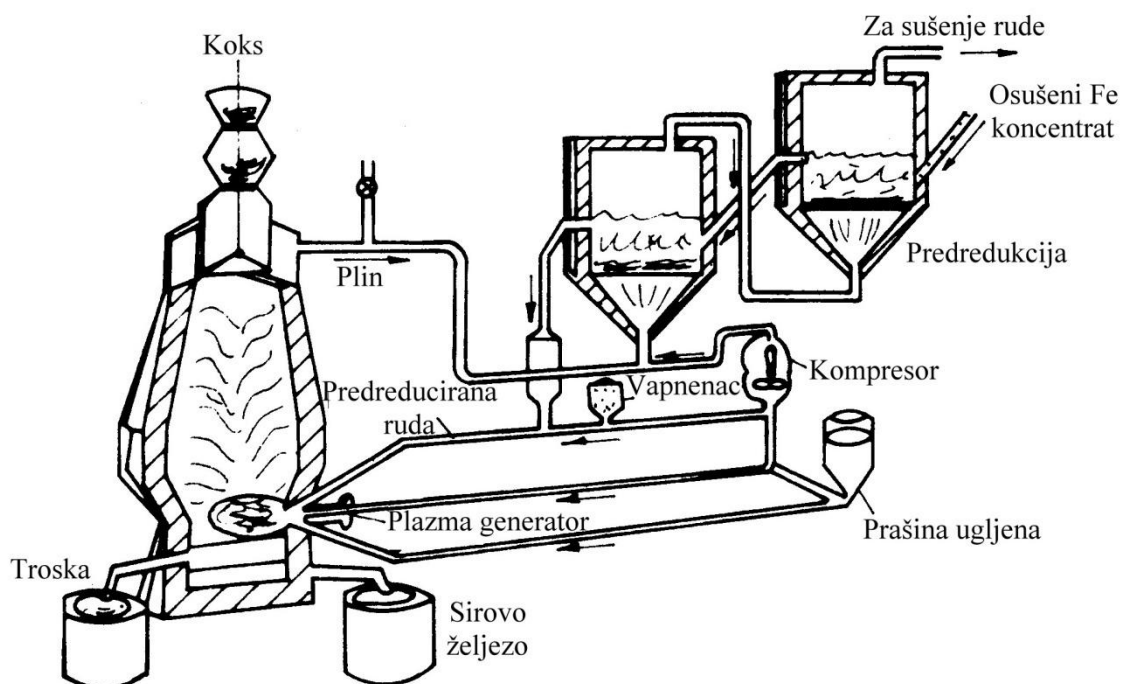


Slika 8.5. Shematski prikaz Tecnored postupka [5]

8.8 Plasmasmelt postupak

Plasmasmelt postupak je specifičan po upotrebi plazme u proizvodnji sirovog željeza. Plazma se dobiva tako da se plin zagrije na temperaturi iznad $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pri tome dolazi do cijepanja molekula plina na atome, a pojedini atomi plina potom otpuštaju elektrone, zbog čega plin postaje električni vodljiv. Takvo stanje ioniziranog plina naziva se plazma. Taj efekt postiže se prolaskom plina kroz električni luk između dviju elektroda u plazma generatoru pri čemu se on zagrije na temperaturu od 3000 do $10000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Prema tome, plazma generator transformira električnu energiju u toplinsku energiju plina.

Plasmasmelt postupak proizvodnje sirovog željeza odvija se u dva koraka [2, 3, 16]. U prvom koraku ostvaruje se stupanj redukcije od 50 do 55% , a u drugom koraku dovršava se redukcija zasipa i odvija taljenje. Postupak je shematski prikazan na slici 8.6.



Slika 8.6. Shematski prikaz Plasmasmelt postupka [3]

U prvom koraku redukcija oksida željeza odvija se u fluidiziranom (lebdećem) sloju u dva međusobno povezana fluidizirana reaktora. Za redukciju se upotrebljava plin koji dolazi iz reaktora za taljenje. Temperatura redukcijskog plina kreće se od 800 do 850 °C, a sadrži 96 % (CO + H₂) [2, 3, 16]. Upotrebljava se sitna ruda jer se jedino u tom obliku može injektirati kroz plazma generator u reaktor u kom se provodi taljenje [2, 3, 16].

Nakon predredukcije u prvom koraku, dobiveno direktno reducirano željezo se iz fluidiziranih reaktora zajedno s taliteljima i sitnim ugljenom kao reducensom injektira kroz plazma generator u sloj koksa u gnijezdu reaktora za taljenje. Reaktor za taljenje je zapravo visoka peć s niskim trupom kod koje su umjesto sapnica postavljeni plazma generatori. U isto vrijeme se u reaktor za taljenje uvodi plazma, odnosno procesni plin, također pomoću plazma generatora. Plazma, čija se temperatura kreće od 4000 do 5000 °C, osigurava toplinu potrebnu za redukciju i taljenje zasipa te plinifikaciju ugljena [2, 3, 16]. Zbog tako visokih temperatura vrlo brzo se odvija plinifikacija ugljena, dovršava redukcija zasipa i provodi taljenje zasipa. Zbog izrazito endotermnih reakcija u redukcijskoj zoni, temperatura plazme pada na 1700 do 2000 °C [16]. Plin koji nastaje u reaktoru za taljenje sa temperaturom iznad 1600 °C prolazi kroz koks kojim je napunjen reaktor za taljenje. Uloga koksa je da reducira eventualno prisutni CO₂ i H₂O u plinu, kao produkte redukcije, do CO, odnosno H₂ (formiranje reduktivnog plina za prvi korak procesa), zatim uklanjanje prašine iz plina te zaštita ozida reaktora od visokih temperatura [2, 3]. Nakon što prođe kroz koks, plin se upotrebljava za predredukciju u fluidiziranim reaktorima.

Vruće sirovo željezo i troska ispuštaju se periodično iz reaktora za taljenje. Sastav sirovog željeza dobivenog ovim postupkom je sličan sastavu sirovog željeza koje se dobiva visokopećnim procesom

Kod Plasmasmelt postupka glavni reducens je ugljen, a u manjoj mjeri koks. Sva toplina potrebna za odvijanje procesa dobiva se iz električne energije, koja u obliku plazme ulazi u proces. Zbog toga je potrošnja električne energije vrlo visoka, što ograničava širu primjenu tog postupka.

9. LITERATURA

- [1] V. Trujić, N. Mitevska, Metalurgija gvožđa, RTB – Bor, Institut za bakar Bor, Bor, 2007.
- [2] S. Muhamedagić, Metalurgija gvožđa, Fakultet za metalurgiju i materijale u Zenici, Zenica, 2005.
- [3] B. Koželj, Osnove metalurgije gvožđa, Metalurški fakultet u Zenici, Univerzitet u Sarajevu, Zenica 1984.
- [4] A. Chatterjee, Sponge Iron Production By Direct Reduction Of Iron Oxide, PHI Learning Private Limited, New Delhi, 2012.
- [5] A. Ghosh, A. Chatterjee, Ironmaking and Steelmaking: Theory and Practice, PHI Learning Private Limited, New Delhi, 2013.
- [6] A. Markotić, S. Miloševski, Sinteriranje u ekstraktivnoj metalurgiji, Tehnička enciklopedija 12, ur. H. Požar, Leksikografski zavod „Miroslav Krleža“, Zagreb, 1992, 102 - 105.
- [7] A. Markotić, S. Miloševski, Ukрупnjivanje peletiranjem, Tehnička enciklopedija 13, ur. D. Štefanović, Leksikografski zavod „Miroslav Krleža“, Zagreb, 1997, 322 - 326.
- [8] M. Geerdes. H. Toxopeus, C. van der Vilet, Modern Blast Furnace Ironmaking, an Introduction, Stahl und Eisen, Germany, 2004
- [9] www.worldsteel.org
- [10] B. Božić, Metalurgija gvožđa, Beogradski univerzitet, Beograd, 1973.
- [11] http://www.jfe-21st-cf.or.jp/chapter_2/2d_1.html
- [12] A. Markotić, N. Dolić, V. Trujić, State of the Direct Reduction and Reduction Smelting Processes at the Starting of the 3rd Millenium, Proceedings of 34th International Conference on Mining and Metallurgy, ur. Z. Marković, D. Živković, Technical Faculty, Bor, Jugoslavija, 30. rujna - 03. listopada 2002., 345 - 350.
- [13] A. Markotić, N. Dolić, V. Trujić, State of the Direct Reduction and Reduction Smelting Processes, Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy, 38B (2002) 3 - 4, 123 - 141.
- [14] V. Trujić, A. Markotić, Direktna redukcija i redukciono topljenje danas, Deo I: Direktna redukcija, Rudarstvo, Geologija i Metalurgija 42(1991) 5-6, 357 – 360.
- [15] www.midrex.com
- [16] V. Trujić, A. Markotić, Direktna redukcija i redukciono topljenje danas, Deo II: Redukciono topljenje, Rudarstvo, Geologija i Metalurgija 42(1991) 7-8, 488 – 493.