



جلسه هشتم و نهم

پیشگرم کردن هوای دم، شستشو و تصفیه گاز، نحوه توزیع بار و
سرباره



پیشگرم کردن هوای دم

یکی از مهمترین تحولاتی که در مسیر تکامل کوره بلند به وجود آمده است، گرم کردن هوای دم بوده که اولین بار در سال ۱۸۳۰ توسط نیلسن انجام شد. از آن به بعد افزایش دمای هوای دم بیش از هر عامل دیگر به بالا رفتن بازده کوره بلند کمک کرده است. با توجه به اینکه برای گرم کردن هوای دم معمولاً از گاز خروجی دهانه کوره بلند استفاده می‌شود و این گاز سوخت گران قیمتی به شمار نمی‌رود، اهمیت موضوع بیشتر آشکار می‌شود. روشهای متنوعی برای گرم کردن هوای ورودی به کوره بلند به کار می‌رود. بعنوان مثال استفاده از رکوپراتورها که در آن گازهای قابل احتراق و هوا در دو جهت مخالف و بطور پیوسته در داخل لوله‌های مخصوص جریان پیدا می‌کنند تا حرارت گازها به هوا منتقل شده و هوای ورودی گرم شود. ولی متداولترین سیستمی که برای این منظور بکار می‌رود، برج‌های گرم‌کننده می‌باشند. این سیستم گاهی به نام مخترع آن کوپر نامیده می‌شود.



برج گرم کننده طبق شکل زیر ، از یک محفظه استوانه‌ای با سقف گنبدی تشکیل شده است. تعداد کوپر یا برجهای گرم کننده برای هر کوره بلند حداقل ۳ عدد است که یکی در حال گرم شدن می‌باشد و دومی در حال سرد شدن و سومی به صورت ذخیره عمل می‌کند. در بعضی از سیستم‌ها ممکن است هر سه کوپر همزمان کار کنند که در این صورت همیشه دو تای آنها در حال احتراق و گرم شدن و سومی در حال سرد شدن (گرم کردن هوا) خواهد بود. طرز کار این برجها به این صورت است که ابتدا گاز خروجی کوره بلند و مخلوط قابل احتراق از مجرای مخصوصی به داخل کوپر فرستاده می‌شود. احتراق گاز توسط مشعل صورت گرفته و گازهای داغ در طول قسمت استوانه‌ای بالا می‌رود و از میان قسمت مشبک (لانه زنبوری) به پایین کشیده و خارج می‌شود. بدین ترتیب گرمای محصولات احتراق جذب نوز بدنه و قسمت مشبک می‌شود. در مرحله بعد، یعنی دوره عبور هوا، هوای دم سرد از قسمت پایین ناحیه لانه زنبوری بداخل کوپر فرستاده می‌شود و مسیری برعکس مسیر گاز را طی می‌کند. یعنی ابتدا هوا از قسمت پایین



لانه زنبوری بطرف بالا رفته و پس از برخورد با سقف از قسمت استوانه‌ای پایین آمده و از مجرای هوای گرم خارج می‌شود.

بنابراین همیشه یکی از برجها در دوره عبور هوا و دیگری در دوره عبور گاز کار می‌کند و این چرخه مرتباً تعویض می‌شود. معمولاً برای تبدیل کوپر از یک دوره به دوره دیگر، بایستی مراحل خاصی صورت گیرد. بعنوان مثال برای تبدیل از دوره گاز به هوا، مراحل زیر بایستی طی شود:

۱- دریچه ورود گاز بسته شود.

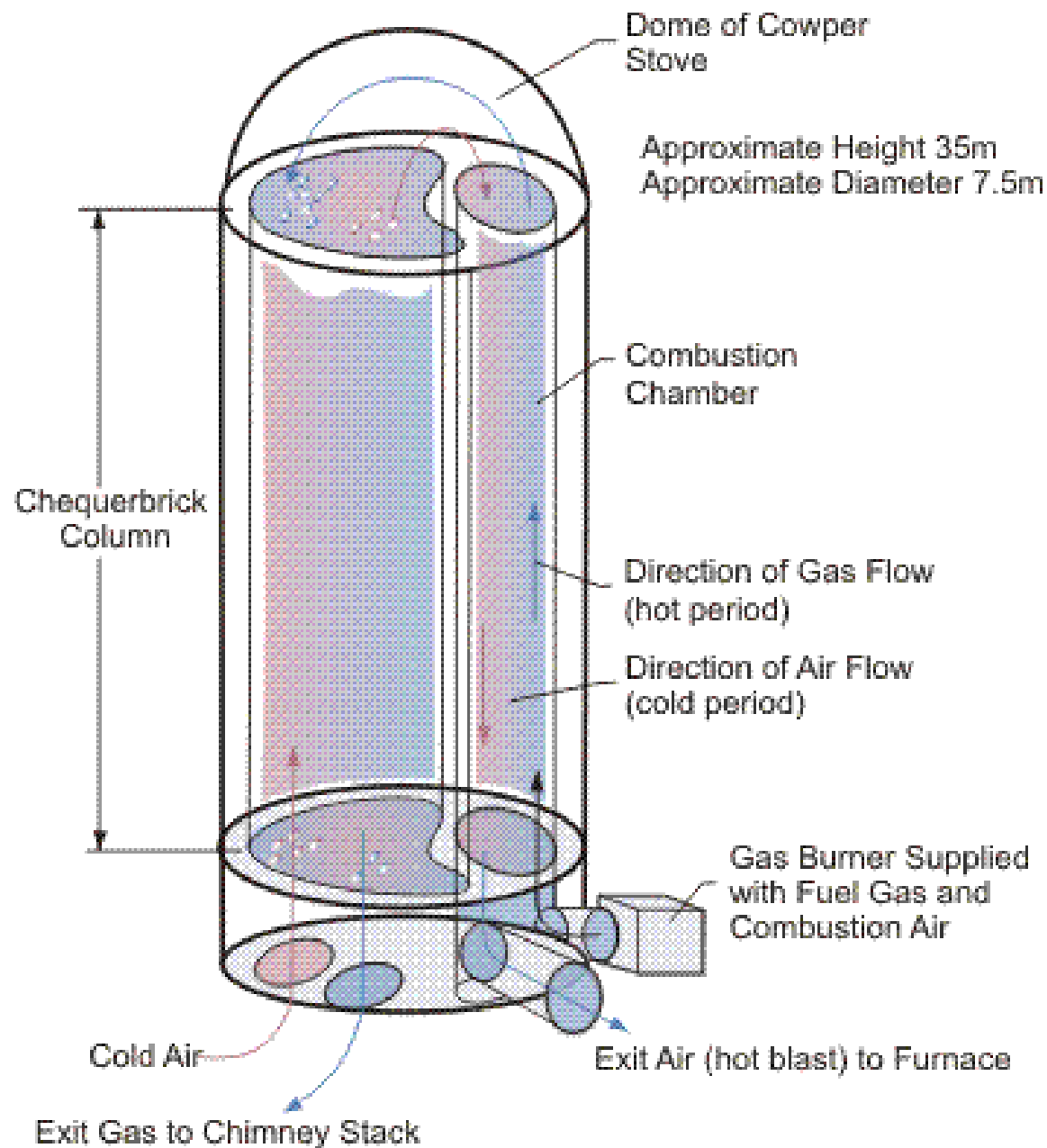
۲- دریچه ورود هوا به مشعل بسته شود.

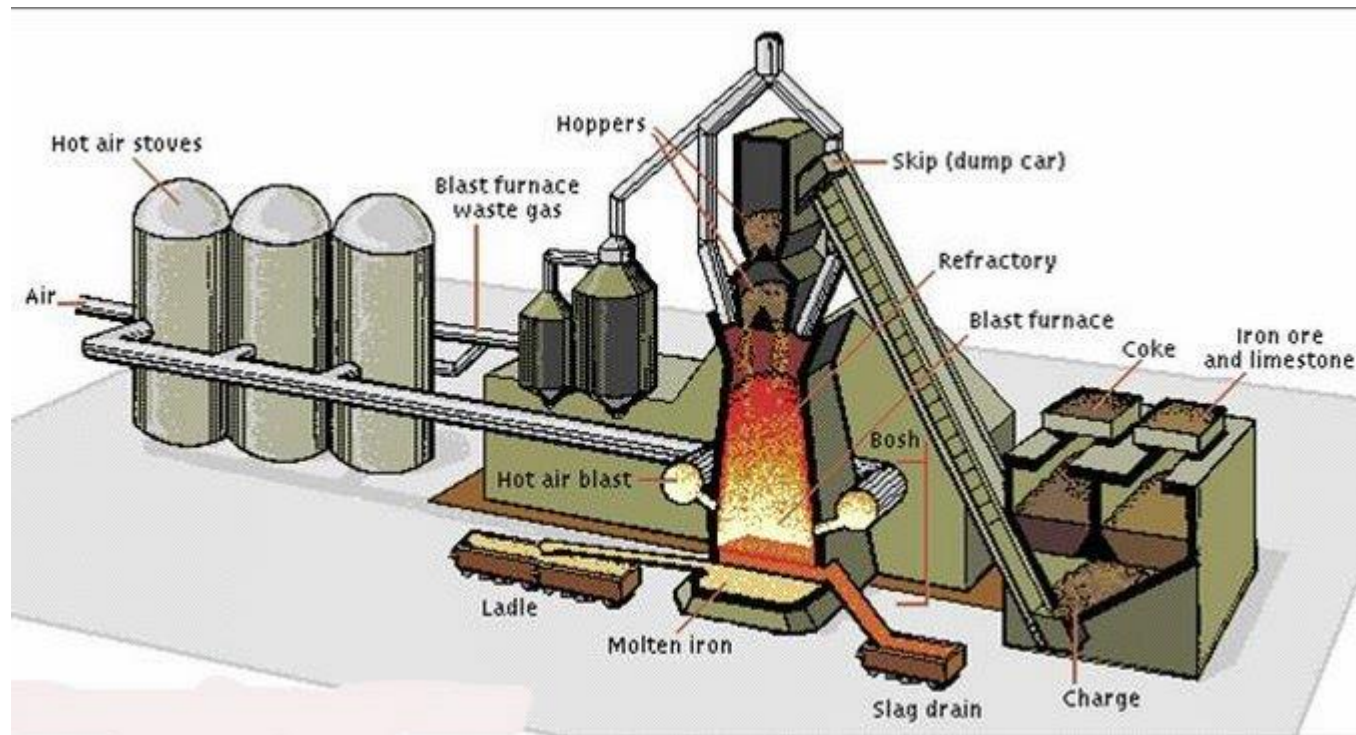
۳- دریچه خروج دود بسته شود.

۴- دریچه هوای سرد باز شود.

۵- دریچه هوای گرم باز شود.

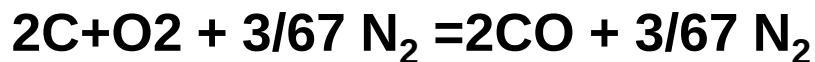
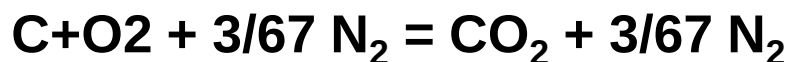
برای تبدیل دوره هوا به گاز اعمال فوق بطور معکوس انجام می‌شود. یعنی ابتدا دریچه هوای گرم بسته شود، دریچه هوای سرد بسته شود، دریچه خروج دود باز شود و در نهایت مشعل روشن می‌شود عملیات بالا ممکن است بصورت خودکار یا با دست انجام شود.

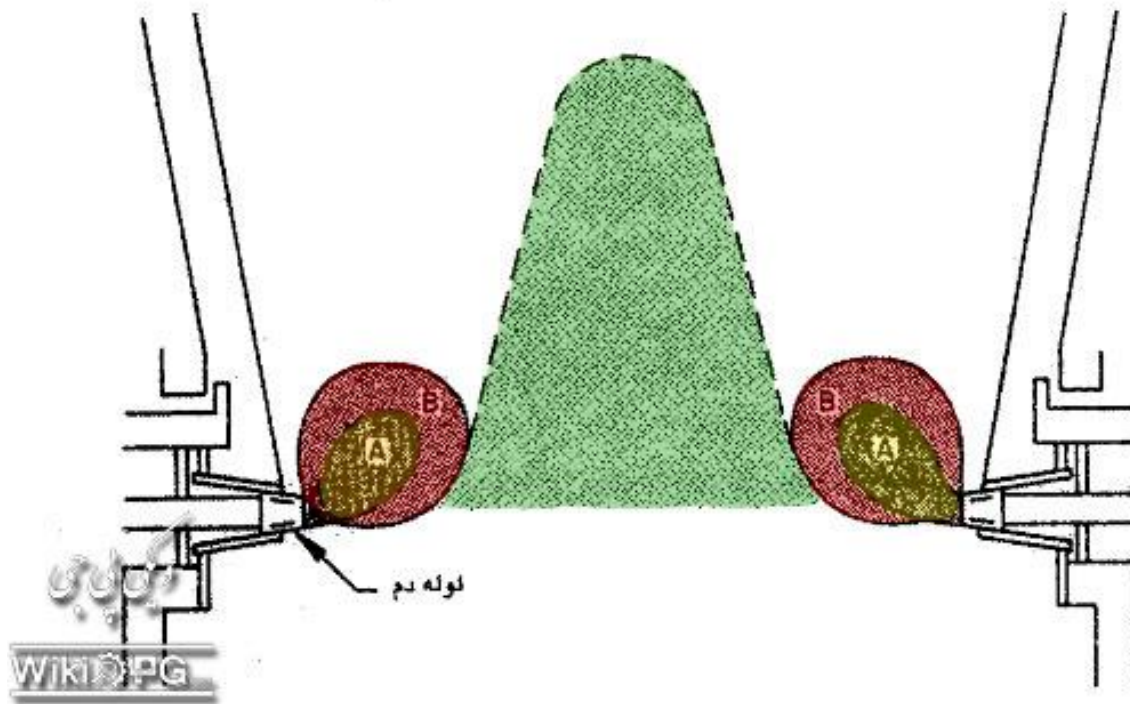




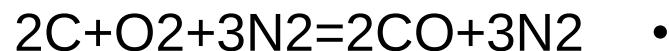
ناحیه احتراق و لوله های دم در کوره بلند

- از جمله نواحی مهم کوره بلند محسوب می شوند. ناحیه احتراق حدود ۱۰۰ تا ۱۲۵ سانتی متر از محل لوله های دم در امتداد دمش هوا به داخل کوره بلند توسعه یافته است و یک ناحیه حیاتی برای کوره بلند محسوب می شود. احتراق کربن در نزدیک لوله های دم در پایین کوره بر اساس شکل روبرو رخ می دهد. در ناحیه A که حدود ۷۵ سانتی متر به داخل کوره امتداد دارد، واکنش سوختن کامل کربن رخ می دهد که حاصل آن گاز دی اکسید کربن همراه با آزاد شدن ۳۲۸۰۴ کیلوژول گرما به ازای یک کیلوگرم کربن است. در انتهای این ناحیه، منطقه B قرار دارد که در آن واکنش گرماگیر گازی شدن کربن رخ می دهد. نتیجه واکنش قبلی در آن ۴.۷۶ مول هوای خشک با دو مول کربن ترکیب شده و ۵.۶۷ مول گاز تولید می شود.





- واکنش تولید مونوکسید کربن گرماگیر است. چنانچه بتوان انرژی لازم را برای واکنش فوق توسط افزایش دمای هوای دم تامین کرد، خیلی مطلوب هست
- ، هوای مرطوب نسبت به هوای خشک می تواند کربن بیشتری را به گاز منواکسید کربن تبدیل کند. هم چنین گاز احیا کننده بیشتری تولید می شود در این حالت غلظت گازهای احیایی در شکم کوره بلند بیشتر می شود. چنانچه هوای دم از اکسیژن غنی شده باشد (مثلا ۲۵ درصد اکسیژن)، سوختن کربن بر اساس واکنش زیر رخ می دهد:



- یعنی به جای ۴.۷۶ مول، فقط ۴ مول هوا برای سوختن دو مول کربن لازم است به طور کلی با افزایش درصد اکسیژن در هوای دم، دمای ناحیه احتراق به سرعت زیاد می شود در این حالت وجود مقداری بخار آب در هوای دم سودمند است.



شستشو و تصفیه گاز

بسته به نوع باری که در کوره بلند مصرف می‌شود گازی که از دهانه آن خارج می‌شود دارای مقدار نسبتاً زیادی گرد و غبار است بطوریکه اندازه ذرات آن از ۴ میلیمتر تا چند میکرون متغیر می‌باشد. برای مصرف گاز کوره بلند در برجهای گرم‌کننده، کوره‌ها، دیگ بخار و... می‌بایست گاز کاملاً تصفیه و عاری از گرد و غبار شود. هرچه اندازه ذرات گرد و غبار کوچکتر باشد حذف آن مشکل‌تر بوده و نیاز به دستگاههای گرانتر و پیچیده‌تر دارد. تصفیه گاز کوره بلند در چند مرحله به شرح زیر انجام می‌شود:

مرحله تصفیه مقدماتی
مرحله اول تصفیه گاز
مرحله نهایی تصفیه گاز



مرحله تصفیه مقدماتی

این مرحله از تصفیه گاز، به صورت خشک و توسط دستگاههایی به نام غبارگیر انجام می شود. گاز خروجی از کوره بلند ممکن است بین ۱۶ تا ۷۰ گرم در مترمکعب گرد و غبار داشته باشد که حدود ۷۵ درصد آن در این مرحله توسط غبارگیر حذف می شود.

مرحله اول تصفیه گاز

این مرحله ممکن است به دو صورت تصفیه خشک یا تصفیه مرطوب انجام شود و بین ۹۰ تا ۹۵ درصد غبار باقیمانده از مرحله مقدماتی در این مرحله حذف می‌شود. در روش خشک بیشتر از سیکلون استفاده می‌شود



مرحله تصفیه نهایی گاز

پس از تصفیه مرحله اول، حدود $0/4$ تا 2 گرم بر متر مکعب گرد و غبار در گاز کوره بلند وجود دارد که اندازه ذرات آن بسیار ریز است. جدا کردن گرد و غبار در این مرحله مانند جدا کردن دوده از هواست. هدف از این مرحله تصفیه گاز، جدا کردن 90 تا 95 درصد گرد و غبار موجود در گاز است بطوریکه مقدار آن به چند هزارم گرم در متر مکعب برسد. این مرحله نیز ممکن است به دو صورت خشک یا مرطوب انجام شود. در روش خشک از فیلترهای کیسه‌ای و یا از روش دی‌الکتریکی (الکترو فیلترها^۱) استفاده می‌شود. در روش مرطوب از رسوب‌دهنده‌های الکتریکی مرطوب استفاده می‌شود.



دستگاه های مورد تصفیه گاز

• مهم ترین دستگاه های تصفیه گاز عبارتند از:

۱- غبارگیر

۲- سیکلون

۳- شستشو دهنده ها

۴- رسوب دهنده های الکتریکی

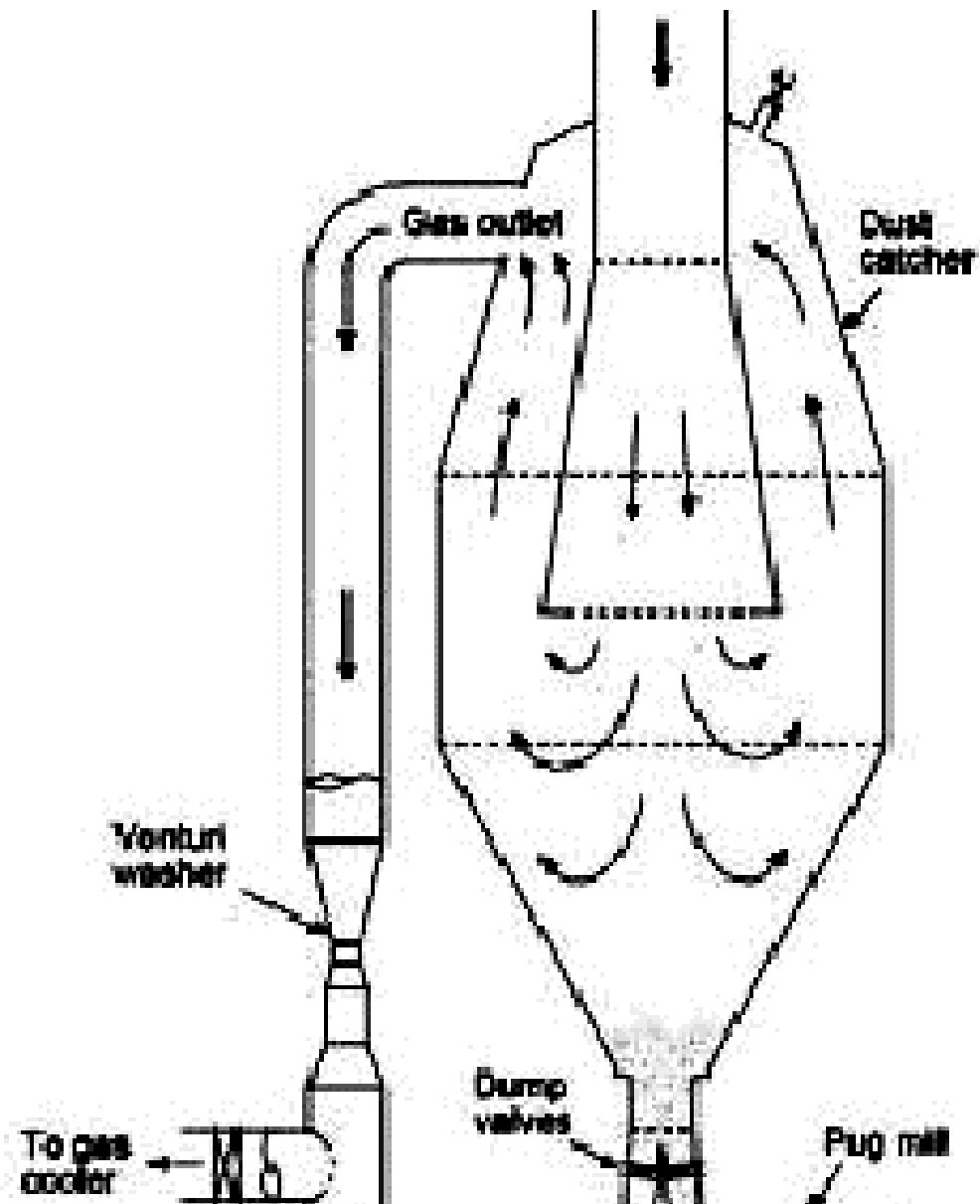


غبارگیر

غبارگیر ساده‌ترین وسیله رسوب دادن گرد و غبار گاز است. غبارگیر براساس شکل زیر از یک محفظه فلزی استوانه‌ای شکل تشکیل شده که قسمت پایین آن به شکل مخروط است. گاز از قسمت بالا وارد شده و از قسمت جانبی بالای غبارگیر خارج می‌گردد. افزایش حجم گاز در هنگام ورود به غبارگیر همراه با تغییر مسیر گاز، منجر به رسوب گرد و غبار می‌شود. غبارگیرها معمولاً می‌توانند ذرات جامدی به قطر بیشتر از ۵۰

میکرون (۳۲۵ مش) را رسوب دهند. یک غبارگیر به طور نمونه در حدود ۱۵ متر ارتفاع و ۸ متر قطر دارد. جدار غبارگیر فولادی بوده و داخل آن با آجر نسوز پوشیده شده است. گاز دهانه کوره بلند توسط لوله‌هایی با شیب زیاد ابتدا وارد غبارگیر می‌شود و سپس برای تصفیه مرحله اول خارج می‌شود.

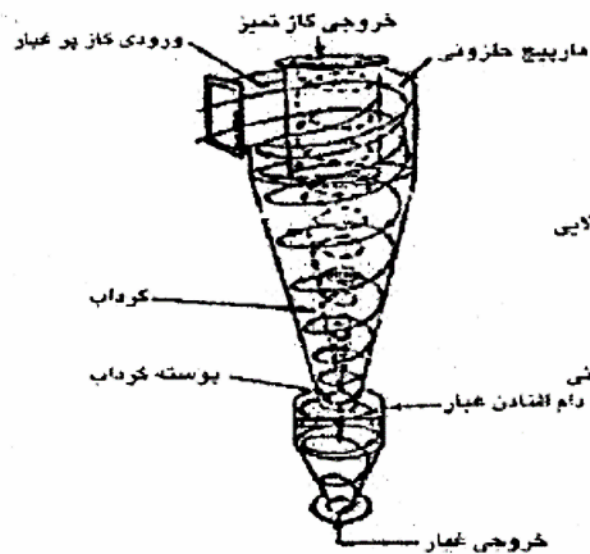




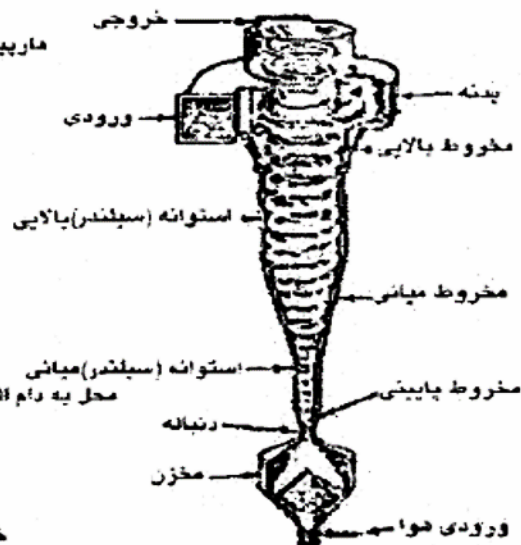
سیکلون

سیکلون براساس شکل **زیر** از یک قسمت استوانه‌ای در بالا و یک قسمت مخروطی در پایین تشکیل شده است. لوله ورود گاز در بالای سیکلون بصورت مماس بر بدنه نصب شده است. بطوریکه حرکت گاز در داخل سیکلون بصورت یک جریان مارپیچ است در نتیجه ذرات جامد در اثر نیروی گریز از مرکز بطرف دیوارهای جانبی پرتاب شده و در آنجا در اثر برخورد با شیارهای دیوار، سرعت خود را از دست می‌دهد و در نهایت ذرات موجود در گاز، در پایین سیکلون جمع‌آوری می‌شوند.

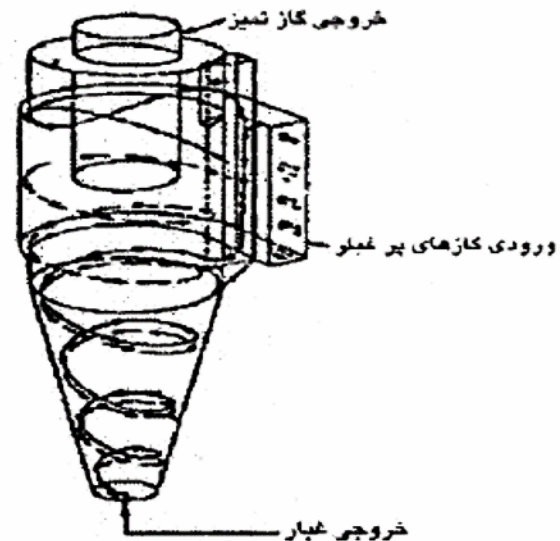




الف - جمع کننده نوع داکورت (Duckworth)



ب - جمع کننده نوع سیریکو (Sirree)



ج - سیکلون وانتنگرن (Vantongerren)

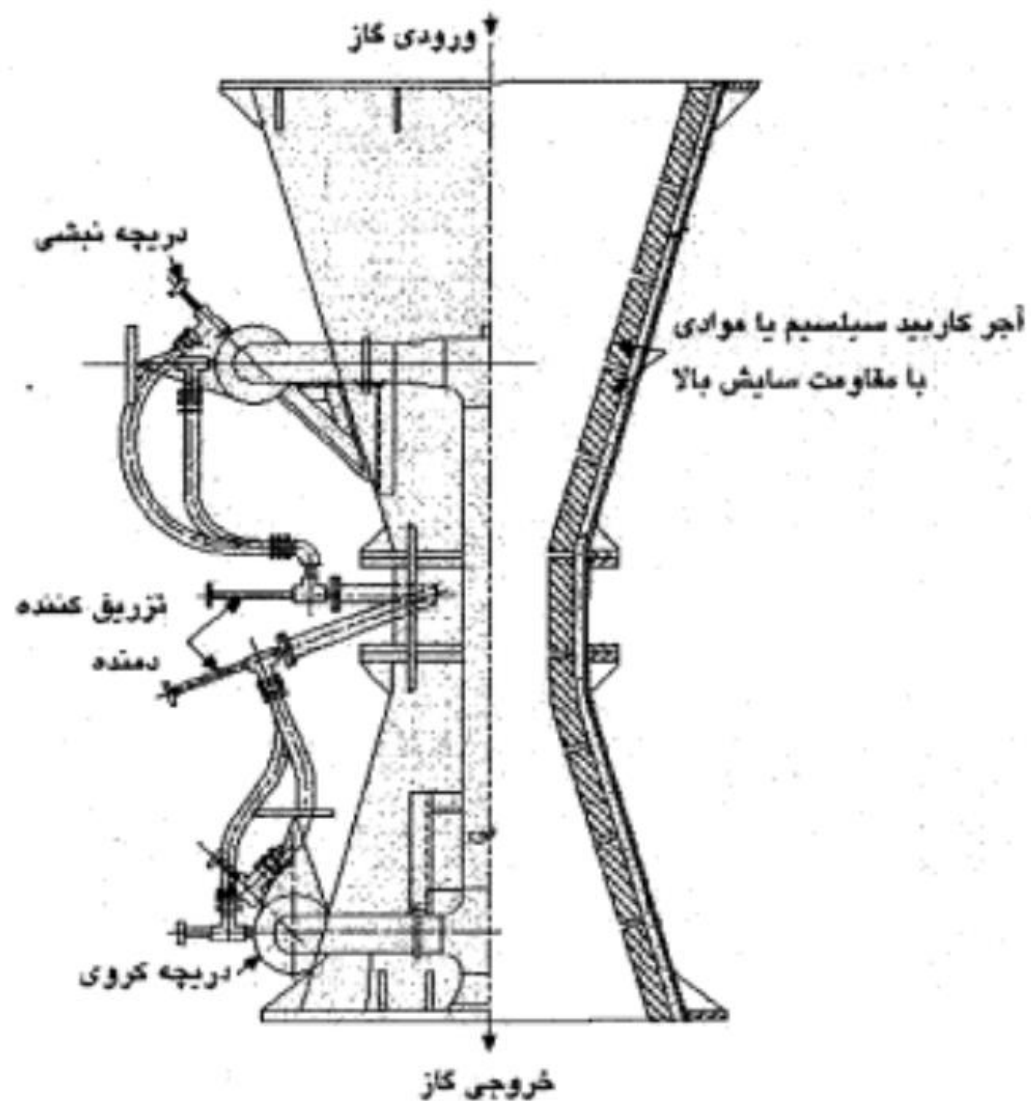
انواع سیکلون و قسمت‌های مختلف آن

شستشو دهنده

این وسیله که دارای ساختمانی براساس شکل ، بعد ، می باشد، کاربرد زیادی دارد اغلب بعد از سیکلون یا غبارگیر استفاده می شود. در برخی از گزارش ها کار این دستگاه را به اندازه ای مفید ارزیابی کرده اند که از آن به عنوان آخرین مرحله تصفیه گاز استفاده شده است گاز طبق شکل صفحه

بعد از قسمت بالا وارد دستگاه شده و در گلوگاه دستگاه، جایی که سطح مقطع کمترین مقدار است، آب تحت دو زاویه مختلف با فشار پاشیده می شود. در نتیجه این کار، گاز سرد شده و فشار گاز در اثر سرد شدن کاهش شدیدی می یابد در نتیجه ذرات غبار موجود در گاز، مرطوب شده و رسوب می کنند. یکی از سیستم های پاشش آب با زاویه ۹۵ درجه و فشار کم و دیگری با زاویه ۱۱۰ درجه نسبت به جهت جریان گاز و با فشار زیاد کار می کند. پوشش جدارهای این دستگاه از موادی است که در مقابل سایش (خوردگی سایشی) مقاوم باشند. گازها پس از عبور از دستگاه وارد محفظه جداسازی آب می شود و از آنجا گازها برای مراحل بعدی هدایت می شوند. این دستگاه می تواند مواد جامد موجود در گاز را تا ۰/۱ گرم در متر مکعب کاهش دهد.



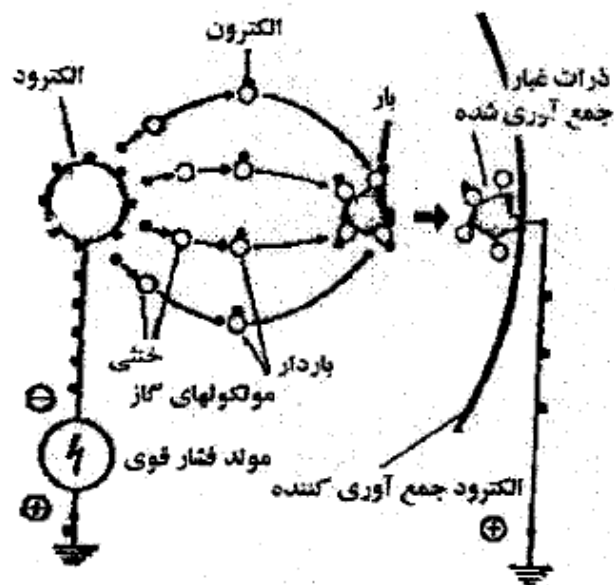


دستگاه شست‌وسودهنده و نچوری برای تصفیه گاز کوره بلند

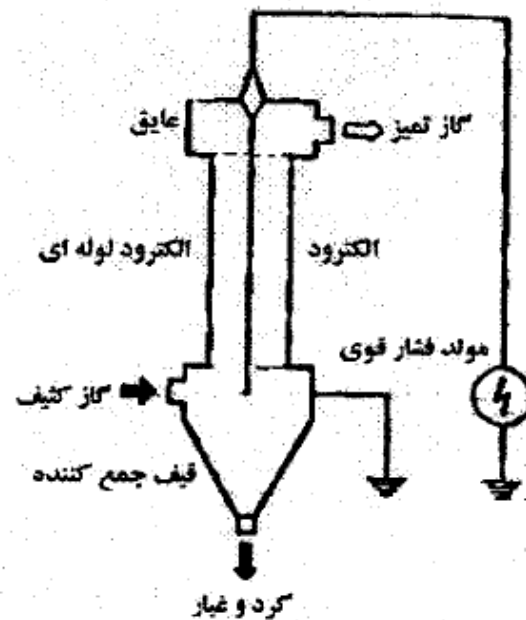
دستگاه های رسوب دهنده الکتریکی

این دستگاه تصفیه گاز، اولین بار توسط دکتر کاترل^۱ در سال ۱۹۱۵ اختراع شد و در سال ۱۹۳۵ مصرف آن متداول گردید. بطوریکه از این سال به بعد اکثر کوره بلندها از این دستگاه برای تصفیه گاز خروجی استفاده کردند. در این روش از یونیزه کردن ذرات جامد در یک میدان الکتریکی شدید و جذب ذرات باردار استفاده می شود. براساس شکل زیر در محور یک استوانه، مفتول نازکی قرار دارد که بین مفتول و استوانه اختلاف پتانسیل زیادی ایجاد می کنند (حدود ۵۰ تا ۱۰۰ کیلو وات) تا مولکولهای گاز درون استوانه یونیزه شوند. یونهای گازی به اطراف ذرات جامد چسبیده و آنها را به طرف قطب مخالف می برند. در این مثال مفتول نازک، الکتروود یونیزه کننده و جداره استوانه، الکتروود جمع کننده است. ذرات باردار در برخورد با آند یا الکتروود جمع کننده، بار خود را از دست می دهند و در نتیجه ذرات جامد روی آند رسوب می کنند.



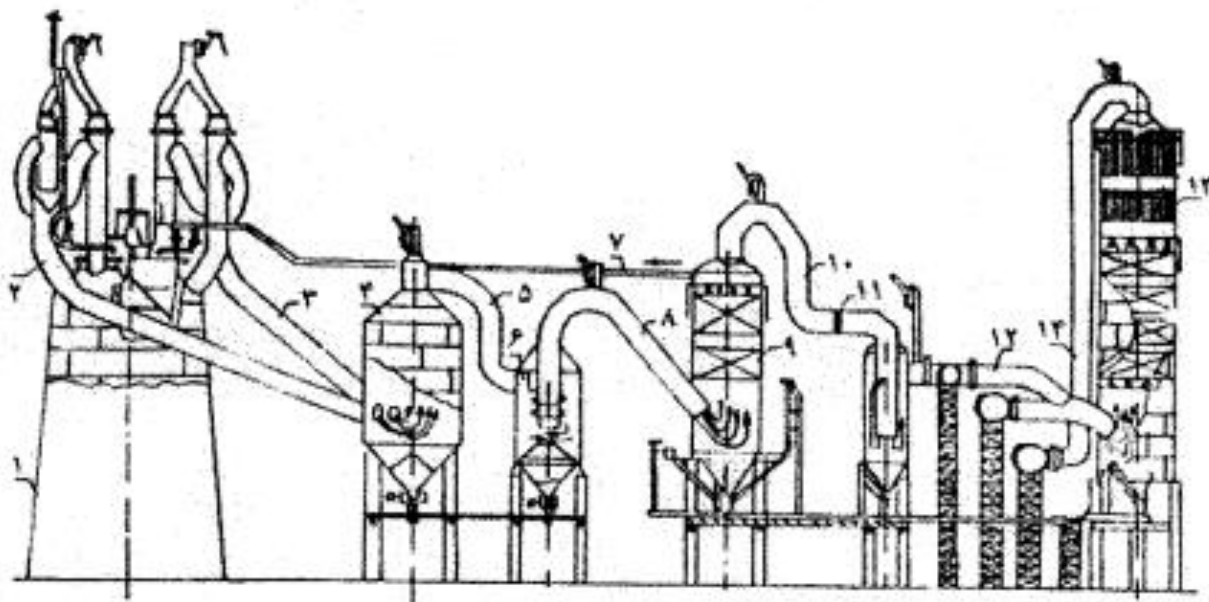


(ب)



(الف)

اجزاء اصلی برای تصفیه گاز به روش الکترواستاتیک (ب) اصول تصفیه به روش الکترواستاتیک



دستگاه غبارگیر کوره بلند به همراه تجهیزات جانبی آن

- ۱- کوره بلند، ۲- خروجی عمودی گاز، ۳- لوله شیب‌دار خروجی گاز کثیف، ۴- غبارگیر ابتدایی برای تمیز کردن گاز (میزان تمیزی گاز ۶۲٪)، ۵- لوله انتقال گاز، ۶- غبارگیر ثانوی برای تمیز کردن گاز (میزان تمیزی گاز ۲۲٪)، ۷- لوله انتقال گاز نیمه تمیز، ۸- لوله انتقال گاز کثیف، ۹- دستگاه شستشوی فشار بالا (میزان تمیزی گاز ۱۰٪)، ۱۰- لوله انتقال گاز نیمه تمیز، ۱۱- دریچه کنترل، ۱۲- لوله انتقال گاز، ۱۳- فیلترهای کمکی، ۱۴- لوله انتقال گاز تمیز شده

توزیع بار در کوره بلند

- مهمترین قسمت بالای کوره بلند قسمت توزیع بار است. مواد ورودی به کوره بلند بصورت لایه های یک در میان کک و شارژ وارد می شوند. شارژ شامل مواد حاوی اکسید و انواع فلاکس است. ضخامت هر لایه حدود ۰,۵ تا ۱ متر می باشد. هر چه کوره بزرگتر باشد ضخامت لایه ها بیشتر است.
- در سال های اخیر تلاش و تحقیقات زیادی برای پخش یکنواخت مواد ورودی و شارژ در کوره گرفته است. با داشتن پخش یکنواخت بار در کوره می توان شرایطی را فراهم کرد که گاز کوره بصورت یکنواخت بالا بیاید.
- این یکنواختی باعث می شود مناطق با نفوذ پذیری خیلی زیاد و یا خیلی کم در کوره بوجود نیاید. امروز دو روش عمده برای توزیع بار وجود دارد

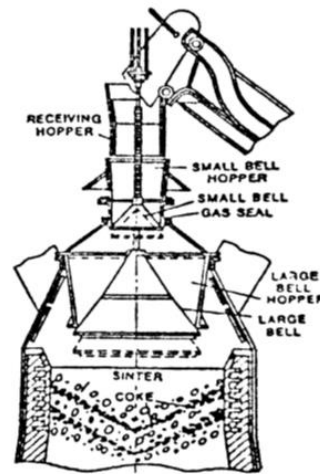
۱- روش قدیمی تر استفاده از زنگ

۲- روش جدیدتر و کارآمدتر Paul Wurth



روش استفاده از زنگ

- در این روش از حداقل دو زنگ برای توزیع بار استفاده می شود. هر چه تعداد زنگها بیشتر باشد پخش بار یکنواخت می شود. شکل زیر نمای شماتیک سیستم دو زنگی را نشان می دهد.
- قسمتهای مهم این سیستم عبارتند از زنگ کوچک و قیف آن، زنگ بزرگ و قیف آن و دو سیستم آب بندی
- دو زنگ این سیستم هم محور هستند ولی محور زنگ بزرگ از میان محور زنگ کوچک که مانند آستینی آن را در بر گرفته می گذرد.
- به این ترتیب زنگ بزرگ و زنگ کوچک می توانند ضمن حفظ کردن هم محوری، بدون آنکه به یکدیگر بستگی داشته باشند بطور جداگانه حرکت عمودی و یا چرخشی داشته باشد.

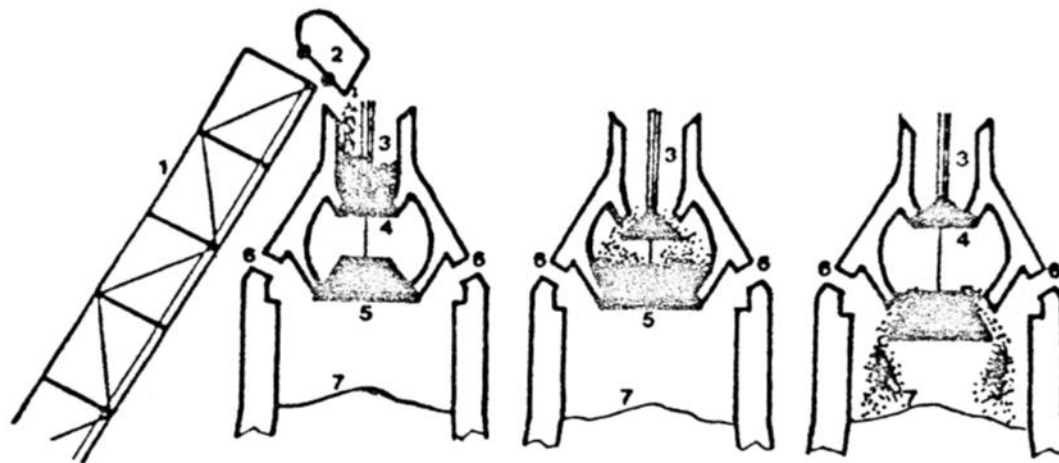


سیستم بار زدن با دو زنگ

- بار و مواد اولیه توسط واگنهای ریل دار (و یا سیستم نوار نقاله) بداخل قیف دریافت کننده ریخته می شود. به منظور پخش هرچه یکنواخت تر بار روی زنگ بزرگ، قبل از هر بار پایین آمدن زنگ کوچک و قیف آن به اندازه ۶۰ درجه می چرخند. پس از ۵ الی ۶ مرتبه پایین آمدن زنگ کوچک، قیف زنگ بزرگ پر می شوند. در این هنگام زنگ بزرگ پایین می آید و محتویات قیف آن بداخل کوره می ریزد.
- مشخص است که اگر تدابیر بجا اندیشه نشود. گازهای درون کوره هنگام باز شدن زنگها خارج می شوند. زیرا فشار هوا بر زنگ کوچک برابر فشار اتمسفر و فشار زیر زنگ بزرگ برابر فشار کوره است که بیش از فشار اتمسفر می باشد. برای این منظور قبل از آنکه زنگ بزرگ باز شود **مقداری از گاز کوره که تصفیه شده است بداخل فضای بین دو زنگ هدایت می شود تا فشار کوره با فشار فضای بین دو زنگ برابر گردد.**
- همچنین این فشار اضافی مانع از باز شدن زنگ کوچک می شود. **در ضمن ریسک مخلوط شدن گاز کوره با هوا در حین باز شدن زنگ بزرگ از بین میرود.** در نتیجه هنگامی که زنگ بزرگ باز می شود مقدار گاز کوره که از آن خارج می گردد تقریباً صفر است.



- پس از پایان بار زدن و بسته شدن زنگ بزرگ، با گشودن شیر دیگری فشار گاز در فضای بین دو زنگ به مقدار اول باز می گردد. سپس می توان زنگ کوچک را پایین آورد. شکل زیر مراحل مختلف بار زدن کوره توسط این روش نشان می دهد.



نحوه بار زدن کوره بلند توسط روش دو زنگ

نحوه ریختن بار در کوره بلند

- <https://www.aparat.com/v/Gqr5n>



کنترل نفوذ پذیری بستر در روش استفاده از زنگ

- هوای دم از کناره های کوره بداخل آن دمیده می شود. در حالت ایده آل باید گاز تولید شده در منطقه دمنده ها بصورت یکنواخت از تمام سطح کوره بالا بیاید. در عمل بدلیل آنکه عمل دمش از کناره ها صورت می گیرد تمایل گاز بر این هست که از کناره ها بالا بیاید. آزمایشها و اندازه گیریها موید این مساله است. در نتیجه عدم یکنواختی سرعت صعود گاز، سرعت پایین آمدن مواد جامد نیز در مقطع عرضی کوره یکنواخت نخواهد بود.
- برای مثال سرعت پایین آمدن مواد جامد در کناره های دهانه حدود ۱۴۰ میلیمتر بر دقیقه است و در مرکز آن حدود ۷۰-۱۲۰ میلی متر بر دقیقه می باشد.

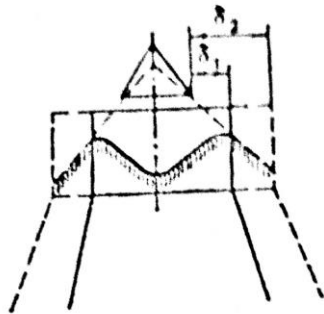


- برای برطرف کردن این مشکل باید عوامل موثر بر نحوه بار مشخص شوند. به کمک این عوامل می توان نفوذپذیری بستر را درحین بار زدن تا حدی کنترل کرد. مهم ترین عوامل موثر بر نحوه پخش عبارتند از:
 - فاصله بین لبه زنگ بزرگ و دیوار دهانه
 - سطح مواد جامد در هنگام بار زدن
 - مقدار مواد ورودی هنگام بار زدن



فاصله بین لبه زنگ بزرگ و دیوار دهانه

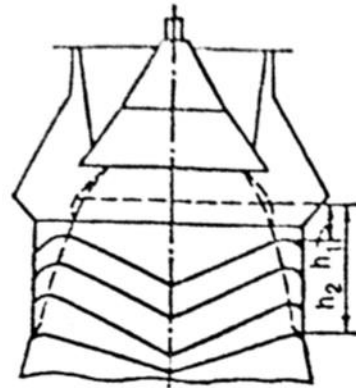
- نحوه بار زدن کوره با استفاده از زنگ باعث بوجود آمدن پروفیل بار بصورت نشان داده شده در شکل زیر می شود. اگر این فاصله کم باشد تپه بوجود آمده نزدیک دیواره می شود و در نتیجه نفوذپذیری در این ناحیه کاهش می یابد. اگر این فاصله زیاد باشد هم تپه از دیواره فاصله می گیرد و هم ذرات درشت تر در حین فرو افتادن از بالای زنگ بزرگ در حین بار زدن به سمت کناره ها می غلتند. مجموعه این دو عامل باعث افزایش نفوذ پذیری در کناره ها و کاهش آن در مقطع عرضی می شود. معمولاً این فاصله طوری طراحی می شود که جریانات قوی و سریع گاز نه در کناره و نه در مرکز مقطع پدید آید.



تأثیر فاصله لبه زنگ بزرگ
از دیواره دهانه بر نحوه پخش بار

سطح مواد جامد هنگام بار زدن

- معمولا این سطح نسبت به لبه پایین زنگ بزرگ در حالی که زنگ پایین است اندازه گیری می شود. همان طور که در شکل زیر دیده می شود هر قدر سطح مواد جامد در هنگام بار زدن پایین تر باشد تپه بوجود آمده به دیواره ها نزدیک تر می شود.



تأثیر سطح بار هنگام بار زدن بر
نحوه پخش بار

مقدار مواد ورودی هنگام بار زدن

- نحوه پخش بار در کوره بلند را می توان به وسیله مقدار بار ورودی کنترل کرد. زاویه غلتیدن کک از مواد سیتر کمتر است به عبارتی دیگر اگر از حجم های مساوی کک و مواد سیتر دو تپه ساخته شوند ارتفاع تپه کک کمتر خواهد بود. در نتیجه مواد سیتر در کناره دیواره، محلی که بالای تپه است، لایه های ضخیم تری درست می کنند و مقدار ماده ای که به پایین می غلتد کمتر از کک است. اگر وزن شارژ هنگام بار زدن کم باشد مقدار مواد سیتر که بطرف مرکز می غلتد کم می شود و می توان ترتیبی داد که در مرکز کوره فقط کک وجود داشته باشد. در نتیجه گازهای احیایی کوره بیشتر از وسط عبور خواهند کرد.

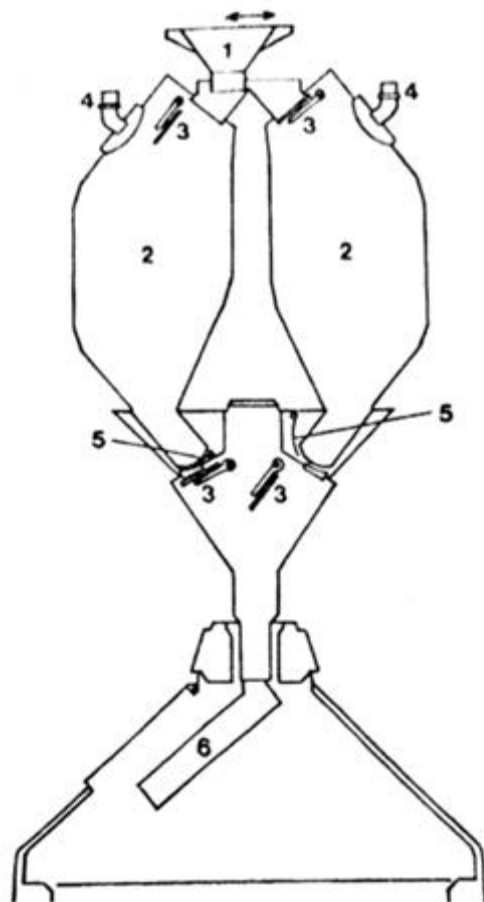


روش پخش بار Paul Wurth

- استفاده از سیستم پخش بار دو زنگ از حدود سال ۱۹۷۰ میلادی رو به کاهش گذاشت. دلایل مهمی که برای این کاهش استفاده وجود دارد عبارتند از عدم پخش بار بصورت یکنواخت و بوجود آمدن فرسایش زیاد بدنه زنگ بزرگ در کوره هایی که فشار در قسمت بالای آنها زیاد است (حدود ۳ اتمسفر)
- در سیستم بدون زنگ که بنام طراح آن Paul Wurth نامیده شده است مواد ورودی توسط نوار نقاله درون قیف ریخته می شود.
- این مواد از طریق دریچه مخصوص بداخل دو دریافت کننده میانی ریخته می شوند. هر کدام از این دو دریافت کننده دارای شیرهای مخصوص گاز و همچنین دریچه های عبور مواد شارژ هم در بالا و هم در پایین می باشند.
- مواد شارژ بنوبت از دریافت کننده های میانی بداخل شوت شارژ ریخته می شوند.



- شوت شارژ می تواند در حین تخلیه شارژ داخل کوره بچرخد و به این ترتیب بار را بصورت یکنواخت پخش کند.



- 1 travelling receiving chute
- 2 materials hoppers
- 3 sealing valves
- 4 pressure control valves
- 5 flow control gates
- 6 rotating distributor chute

نمای شماتیک سیستم پخش بار بدون زنگ Paul Wurth

سرباره

- برای طراحی بهینه سرباره باید بتوان خواص فیزیکی و شیمیایی آن را تحت شرایط مختلف پیش بینی کرد. برای این منظور می توان از انواع تئوری های سرباره استفاده کرد. این تئورها را می توان به دو دسته تقسیم کرد.

۱- تئوریهای مولکولی

۲- تئوریهای یونی



تئوریهای مولکولی

- این دسته تئوریها امروزه مورد استفاده قرار نمی گیرند. مطابق این دسته تئوری ها فرض می شد اکثر مولکول ها با یکدیگر ترکیب می شوند تا مولکول های کمپلکس بوجود بیاورند. این مولکول ها از نظر شیمیایی خنثی بودند. فقط اکسیدهایی که جذب کمپلکس نمی شدند به عبارت دیگر مقدارشان از مقدار استکیومتری برای تشکیل کمپلکس بیشتر بود آزاد بودند تا در واکنش ها شرکت کنند.
- این تئوری بتدریج کاربرد خود را از دست داد و امروزه تقریبا منسوخ شده است. مهم ترین نتیجه ای که استفاده از این تئوری به همراه داشت بوجود آمدن مفهوم بازیسته در سرباره ها بود.



ضریب بازیسته

- درصد وزنی اکسید های قلیایی و اکسیدهای اسیدی را حساب می کنیم
- درصد وزنی اکسید های قلیایی بر درصد وزنی اکسیدهای اسیدی بازیسته می شود.
- در کوره بلند بازیسته به صورت زیر بدست می آید

$$\frac{wt\%CaO}{wt\%SiO_2 + wt\%Al_2O_3}$$



فاکتور باز

بجای ضریب بازیسته می توان از فاکتور باز اضافه استفاده کرد. مبنای این فاکتور تئوری کمپلکسهای خنثی و اکسیدهای آزاد است. این فاکتور نشان دهنده بازیسته سرباره پس از آنکه تمام اکسیدهای اسیدی توسط اکسیدهای بازی به مولکولهای خنثی تبدیل شده اند می باشد. در این حالت مقدار اکسید قلیائی باقی مانده (اکسید اضافی یا آزاد) می تواند نشان دهنده قدرت شیمیائی و یا بازیسته سرباره باشد. برای مثال اگر در سیستمی اکسید قلیائی اصلی آهک باشد و در این سیستم اکسیدهای اسیدی SiO_2 و P_2O_5 وجود داشته باشند با فرض آنکه مولکولهای کمپلکس بوجود آمده $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ و $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ هستند فاکتور باز اضافه بشکل زیر تعریف می شود.

$$B = \text{wt\% CaO} - 1.86 \text{ wt\% SiO}_2 - 1.19 \text{ wt\% P}_2\text{O}_5$$

ضرایب بکار برده شده برای هر اکسید بستگی به مولکول کمپلکس تشکیل شده از آن اکسید و جرم اتمی آن دارد.

$$\frac{2\text{CaO}}{\text{SiO}_2} = \frac{112}{60} = 1.86 \text{ برای مثال برای سیلیکا :}$$



تئوریهای یونی

- این تئوریها نخستین بار بین دهه های ۱۹۲۰ تا ۱۹۴۰ شکل گرفتند ولی در مرحله اول بدلیل موفقیت نسبی تئوریهای مولکولی زیاد مورد توجه قرار نگرفتند.
- بتدریج چون تئوریهای مولکولی سادگی اولیه خود را از دست دادند و احتمال انواع و اقسام مولکول های پیچیده مورد سوال قرار گرفت.
- **سرباره به عنوان سیستمی که بطور کامل یونیزه می شود و فقط شامل تعداد کمی یون است مجددا مورد بررسی قرار گرفت.**
- امروزه این فرضیه ها کاربرد وسیعی دارند ولی هنوز تئوری جامعی برای توجیه رفتار سرباره ها بوجود نیامده است. در این جا دو تئوری یونی را که اهمیت زیادی دارد بیان می شود.

۱- تئوری تمکین

۲- تئوری فلاد، فورلند و گریوتایم



سرباره ها، مذاب جاتی هستند که فازهای اکسیدی دارند.

اکسیدها سه دسته اند: اکسیدهای اسیدی - اکسیدهای قلیائی - اکسیدهای آمفوتر

اکسیدهای اسیدی معروف: SiO_2 - P_2O_5 - As_2O_3

اکسیدهای قلیائی معروف: آهک (CaO) ، MgO ، Na_2O . این اکسیدها دهنده

یون اکسیدین هستند . اما اکسیدهای اسیدی گیرنده یون اکسیدین هستند . (کمپلکس $O^{-2} \rightarrow$)



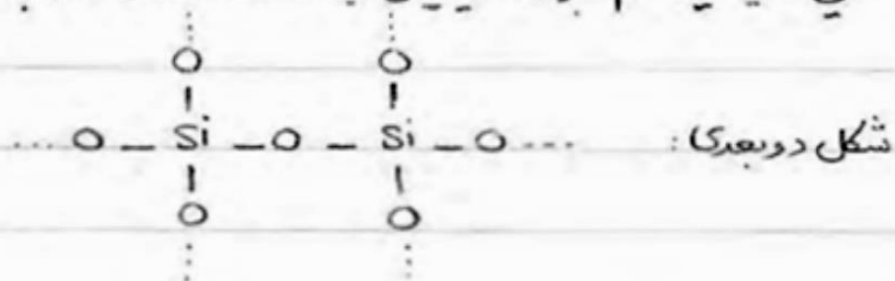
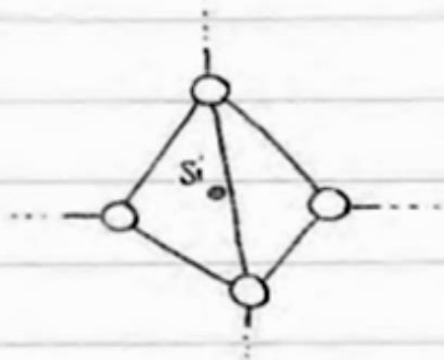
آمفوترهای معروف: PbO ، Al_2O_3 . بنا به محیطی که در آن قرار می گیرند رفتار اسیدی

یا بازی دارند .

سرپاره ها ، سیالیت خیلی کمی دارند . $\mu = 1.5 \times 10^5 \text{ Poise } (T=1940^\circ\text{C})$ SiO_2 :

سیلیس

این سیالیت کم برای سیلیس به ساختار آن مربوط می شود :



شکل دوبعدی :

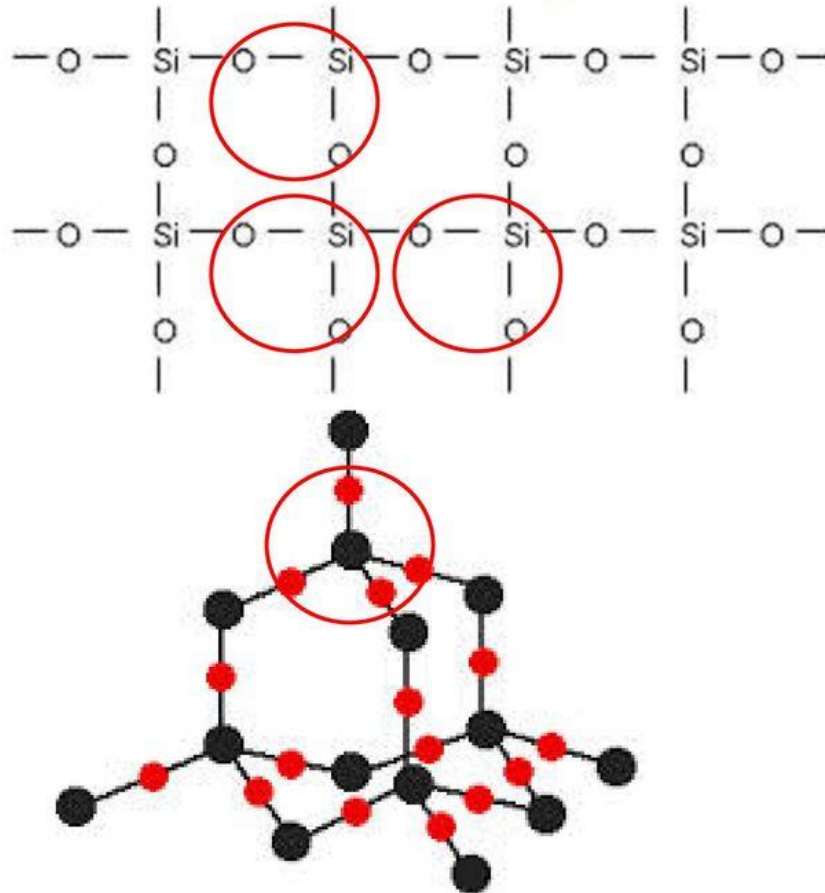
در فواصل نزدیک نظم زیاد است . هم چنین پیوندهای بین Si و O نیز خیلی مستحکم است

و برای اینکه یک اتم بخواهد حرکت کند ، کل شبکه می خواهد حرکت کند این مطلب برای SiO_2

خاص است .

Silicon dioxide (SiO_2)

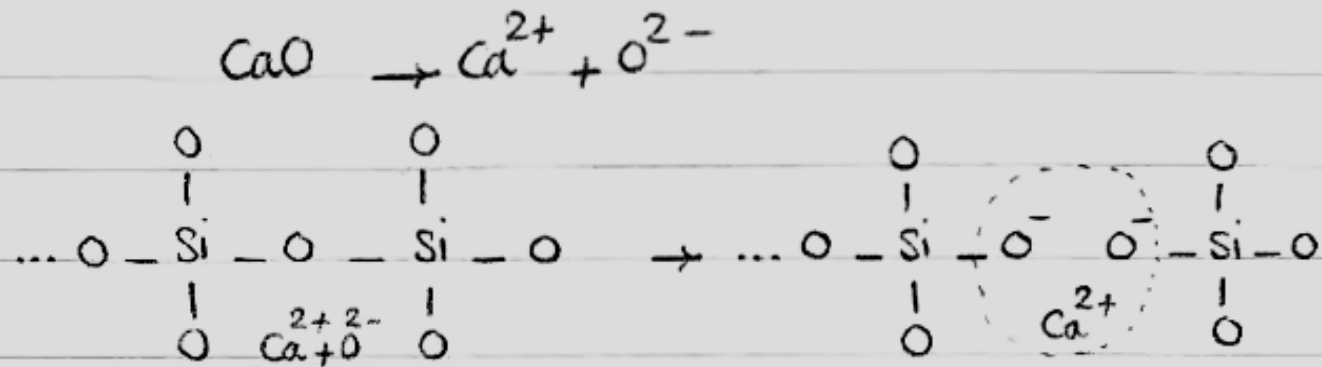
- SiO_2 repeating unit as every oxygen links in with a second Si atom
- Structurally think tetrahedral, SiO_4



وقتی CaO وارد شبکه ی SiO_2 می شود ، سیالیت زیاد می شود و هر چه مقدار CaO بیشتر

← شود ، سیالیت هم زیاد می شود. زیرا CaO وقتی اضافه می شود ، تجزیه

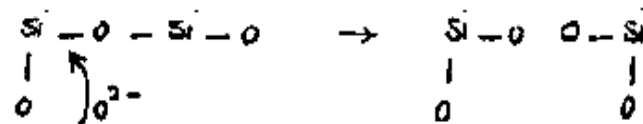
می شود. (بدلیل اختلاف شعاع اتمی و هم چنین بار بیشتر نسبت به Si-O)



پهنرايون شبکه SiO_2 چيني منگي است چين هر دو به هم علاقه دارند.

اگر آهک به سيم اضافه شود: $CaO \rightarrow Ca^{2+} + O^{2-}$

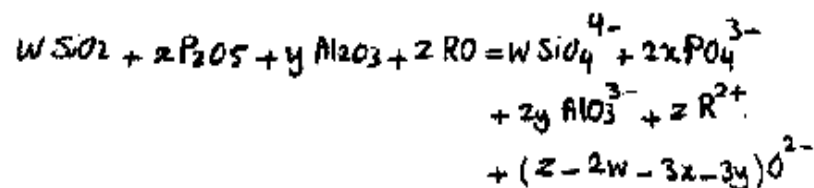
اين آنيون به يك هسته تي آيد و دو مولکول مجزا ايجاد مي کند. (شبکه را همي شکند)



حد اکثر تعداد رستگي: SiO_4^{4-} . معجزات آن اگر CaO اضافه كنيم انگر O^{2-}

جذب بخشد و O^{2-} زياد مي آيد. قبل از اين Ca^{2+} وجود داشت.

سه ماده تبليغي: آنيون O^{2-} در آن اضافي وجود داشته اند. (تريف قبل اين توري)



- تمکین برای محاسبه نسبت یونی کاتیون ها و آنیون ها، آنها را جدا از هم فرض کرد به این معنی که او فرض کرد آنیون ها و کاتیون ها متعلق به دوشبکه کاملاً جدا هستند و در هر کدام از این شبکه ها، یون های آن شبکه بطور اتفاقی پخش شده اند.

آزمایشاتی که در زمینه پائین آمدن نقطه انجماد محلولهای یونی صورت گرفت سبب قدرت بیشتر تنوری تمکین شد. برای یک محلول یونی پائین آمدن درجه انجماد حلال A در اثر انحلال ماده یونی B بشکل زیر حساب می شود.

$$\Delta T = - \frac{RTT_m \ln a_A}{\Delta H_f}$$

ΔH_f = انتالپی ذوب A خالص T = دمای لیکویدوس مخلوط T_m = دمای ذوب A خالص

شایان ذکر است که معادله بالا به شرطی صحیح است که هنگام انجماد A بصورت خالص منجمد شود یعنی محلول جامد B در A وجود نداشته باشد. با فرض رقیق بودن محلول B در A، حلال از قانون رانولت پیروی خواهد کرد. به عبارت دیگر $X_A = a_A$. یعنی اگر دو ماده یونی متفاوت با غلظتهای مساوی در دو ظرف مختلف حاوی حلال حل شوند تغییر درجه انجماد حلال در اثر انحلال هر دو ماده یکسان خواهد بود. در عمل این اتفاق نمی افتد. برای مثال آزمایش نشان می دهد که تغییر درجه انجماد در نیترات نقره $AgNO_3$ بستگی به ماده اضافه شده دارد.

فرضیه تمکین می تواند این مسئله را توجیه کند. اگر مطابق این فرضیه فرض کنیم محلولهای موجود محلولهای یونی ایده آل هستند اکتیویته A دیگر برابر نسبت مولی آن نیست بلکه برابر حاصل ضرب نسبتهای یونی آن است.



برای AgNO_3 :

$\text{AgNO}_3 = \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$ $a_{\text{AgNO}_3} = N_{\text{Ag}^+} \cdot N_{\text{NO}_3^-}$
 اینک اگر محلولهائی با غلظت ۰/۰۱ مولار را در نظر بگیریم :

• برای محلول ۰/۰۱ مولار KNO_3 در نیترات نقره - یعنی ۰/۰۱ مول KNO_3 و ۰/۹۹ مول AgNO_3

$$N_{\text{Ag}^+} = \frac{n_{\text{Ag}^+}}{\sum n_{\text{کاتیونها}}} = \frac{0.99}{0.99 + 0.01} = 0.99$$

$$N_{\text{NO}_3^-} = \frac{n_{\text{NO}_3^-}}{\sum n_{\text{آنیونها}}} = \frac{1}{0.99 + 0.01} = 1$$

$$a_{\text{AgNO}_3} = N_{\text{Ag}^+} \cdot N_{\text{NO}_3^-} = 0.99 \times 1 = 0.99 \quad \Rightarrow \quad \Delta T = - \frac{RTT_m \ln 0.99}{\Delta H_f}$$

• برای محلول ۰/۰۱ مولار ZnSO_4 در نیترات نقره - یعنی ۰/۰۱ مول ZnSO_4 و ۰/۹۹ مول AgNO_3

$$N_{\text{Ag}^+} = \frac{n_{\text{Ag}^+}}{\sum n_{\text{کاتیونها}}} = \frac{0.99}{0.99 + 0.01} = 0.99$$

$$N_{\text{NO}_3^-} = \frac{n_{\text{NO}_3^-}}{\sum n_{\text{آنیونها}}} = \frac{0.99}{0.99 + 0.01} = 0.99$$



$$a_{AgNO_3} = N_{Ag^+} \cdot N_{NO_3^-} = 0.99 \times 0.99 = 0.99^2 \Rightarrow \Delta T = -\frac{RTT_m \ln 0.99^2}{\Delta H_f} = -\frac{2RTT_m \ln 0.99}{\Delta H_f}$$

• برای محلول ۰/۰۱ مولار PbCl₂ در نیترات نقره - یعنی ۰/۰۱ مول PbCl₂ و ۰/۹۹ مول AgNO₃

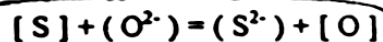
$$N_{Ag^+} = \frac{n_{Ag^+}}{\sum n_{\text{کاتیونها}}} = \frac{0.99}{0.99 + 0.01} = 0.99$$

$$N_{NO_3^-} = \frac{n_{NO_3^-}}{\sum n_{\text{انیونها}}} = \frac{0.99}{0.99 + 0.02} = \frac{0.99}{1.01} = \frac{0.99}{1} \times \frac{1}{1.01} \approx 0.99^2$$

$$a_{AgNO_3} = N_{Ag^+} \cdot N_{NO_3^-} = 0.99 \times 0.99^2 = 0.99^3 \Rightarrow \Delta T = -\frac{RTT_m \ln 0.99^3}{\Delta H_f} = -\frac{3RTT_m \ln 0.99}{\Delta H_f}$$

به عبارت دیگر تغییر دمای انجماد در این محلولها به نسبت ۱:۲:۳ است به شرطی که ΔT آنقدر کوچک باشد که بتوان فرض کرد $T_m \approx T_m^2 \approx T_m^3$ و نتایج آزمایش این مسئله را ثابت می کند

با استفاده از این تئوری تمکین موفق شد بخش گوگرد بین سرباره و مذاب را در سرباره قلیاتی کوره باز فولادسازی توجیه کند وی موفق شد طی آزمایشات متوالی و مختلف مقادیر نسبتا ثابتی را برای ثابت تعادل بدست آورد



با فرض رفتار هنری در فلز و راتولت در سرباره

$$K = \frac{NS^{2-} [wt\%O]}{NO^{2-} [wt\%S]} \quad K \approx 0.017 \pm 0.003$$

همچنین



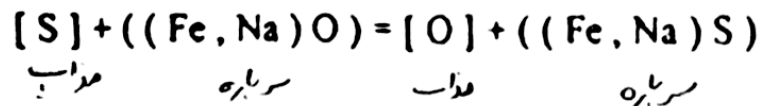
$$K = \frac{N_{Fe^{2+}} \cdot NS^{2-}}{[wt\%S]} \approx 0.085 \pm 0.01$$

علیرغم موفقیت در مورد گوگرد، این تئوری نتوانست بخوبی توجیه گر رفتار فسفر باشد.

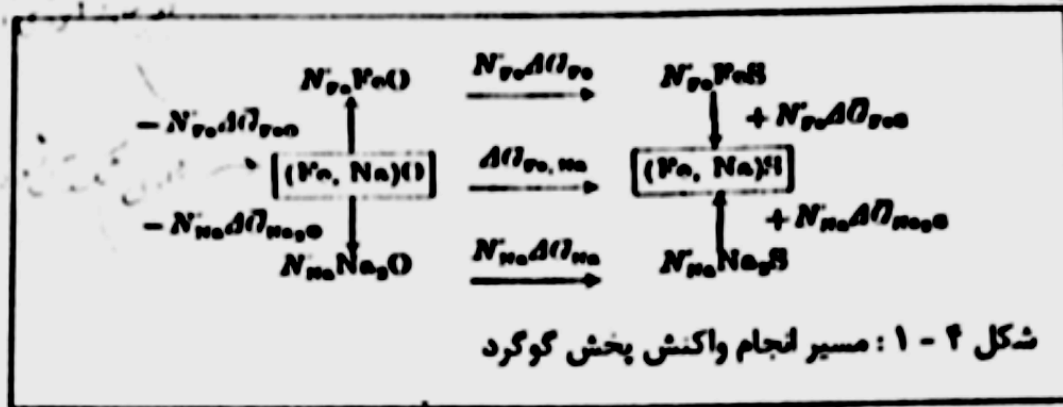


۲- تئوری فلاد، فورلند و گریوتایم

در این تئوری برای یافتن ثابت تعادل در سرباره های پیچیده از ثابت تعادل در سیستمهای ساده تر استفاده می شود به ثابت تعادلی که به این شکل محاسبه می شود ثابت تعادلی مخلوط K' می گویند برای مثال می توان محاسبه ثابت تعادلی مخلوط را برای تعادل آنیونها در پخش گوگرد از سرباره ای شامل Na^+ , Fe^{2+} , O^{2-} , S^{2-} ذکر کرد می توان معادله واکنش را بشکل زیر نوشت.



برای محاسبه ثابت تعادل این واکنش لازم است انرژی آزاد برای تبدیل یک مول گرم اکسید مخلوط به یک مول گرم سولفید مخلوط حساب شود. برای این منظور می توان فرض کرد واکنش از مسیر نشان داده شده در شکل ۴ - ۱ صورت می گیرد.



$\Delta \bar{G}_{FeO}$ و $\Delta \bar{G}_{Na2O}$ انرژی آزاد مول جزئی FeO و Na2O در محلول هستند و نشان دهنده انرژی آزاد انحلال یک مول از ترکیبات بالا در ترکیب مشخصی از سرباره هستند. ΔG_{Fe} و ΔG_{Na} انرژی آزاد برای تبدیل اکسید به سولفید در محلولهای ساده هستند که فقط شامل یون فلز مشخص می باشند. انرژی آزاد کل واکنش از طریق جمع کردن انرژی های بالا بدست می آید.

$$\Delta G_{Fe,Na} = N'_{Fe} \Delta G_{Fe} + N'_{Na} \Delta G_{Na} + N'_{Fe} (\Delta \bar{G}_{FeS} - \Delta \bar{G}_{FeO}) + N'_{Na} (\Delta \bar{G}_{Na2S} - \Delta \bar{G}_{Na2O})$$

دو جمله آخر معادله بالا تقریباً برابر صفر هستند زیرا محلولهایی که شامل ترکیباتی با یون مشترک هستند معمولاً رفتاری بسیار نزدیک به ایده آل دارند پس انرژی های آزاد نوشته شده نزدیک به هم بوده تفاضل آنها تقریباً صفر

$$\Delta G_{Fe,Na} = N'_{Fe} \Delta G_{Fe} + N'_{Na} \Delta G_{Na}$$

است. در نتیجه :

بدین ترتیب K' ثابت تعادل برای یک سیستم پیچیده می تواند برحسب ثابتهای تعادل سیستمهای ساده تر محاسبه شود. همان طور که مشخص است K' بستگی به ترکیب سرباره یعنی N'_{Fe} و N'_{Ca} دارد. بطور کلی می توان مقدار K' را برای آنیونها در یک سیستم پیچیده بشکل زیر بدست آورد :

$$\log K' = \sum_i N'_i \log K'_i + f(\gamma)$$

مقادیر 1 تا i نشان دهنده کاتیونها است. $f(\gamma)$ نشان دهنده انحراف از حالت ایده آل برای کاتیونها می باشد. به همین شکل می توان ثابت تعادل را برای کاتیونها نوشت ولی در آن حالت مقادیر 1 تا i نشان دهنده آنیونها خواهد بود.

با توجه به معادلات بالا متوجه می شویم که تعادل آنیونها بستگی به ترکیب کاتیونها دارد و بالعکس. از این طریق می توان به سادگی رفتار سرباره ها را پیش بینی کرد به شرط آنکه از تعادل پیچیده یعنی هم شامل آنیون و هم شامل کاتیون حذر کنیم. نتایج بدست آمده از طریق این تئوری بخوبی پخش عناصر مختلف بین فلز و سرباره را توجیه می کند. برای مثال در مورد پخش گوگرد : $[S] + (O^{2-}) = (S^{2-}) + [O]$

با فرض آنکه $f(\gamma) = 0$ می توان نوشت :

$$\log K' = N'_{Ca} \log K'_{Ca} + N'_{Fe} \log K'_{Fe} + N'_{Mn} \log K'_{Mn} + N'_{Mg} \log K'_{Mg} + \text{etc.}$$

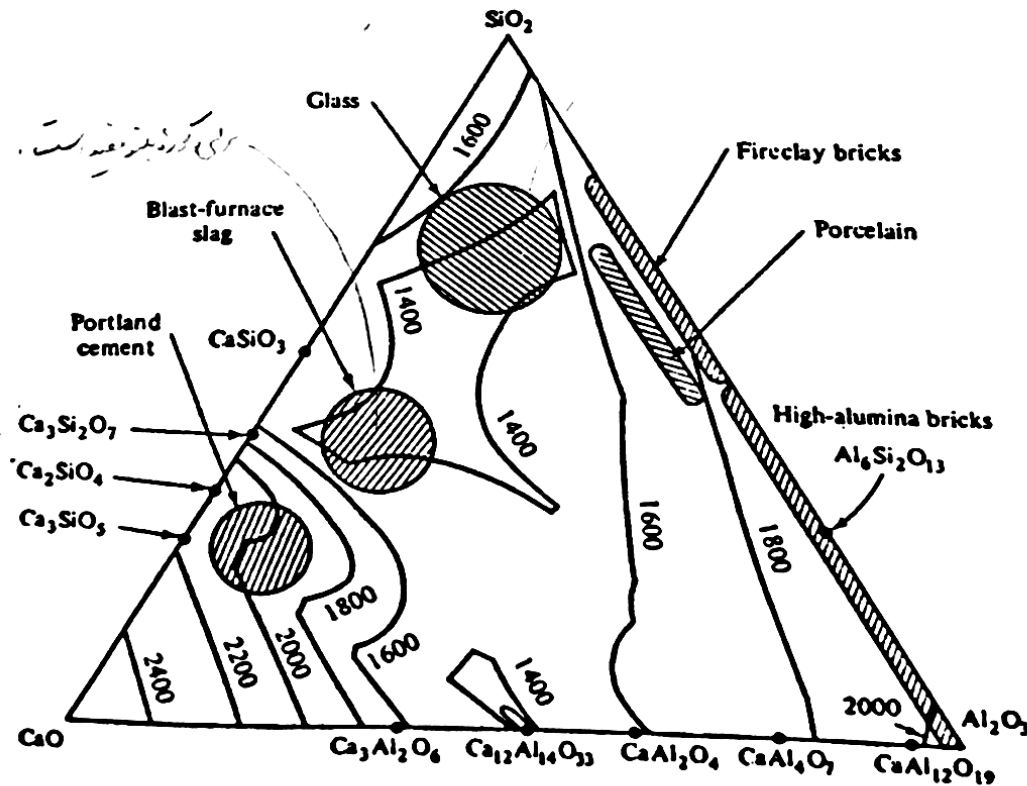
برای پخش فسفر معادله زیر بدست می آید :

$$\log K' = 21 N'_{Ca} + 18 N'_{Mg} + 13 N'_{Mn} + 12 N'_{Fe}$$



ترکیب سرباره کوره بلند

سیستم آهک - آلومینا - سیلیکا علاوه بر آنکه پایه سرباره های کوره بلند است در تولید انواع مواد عایق ، وسائل شیشه ای ، و سیمان پورتلند بکار برده می شود. در شکل زیر ، ایزوترم های لیکویدوس برای چند دما نشان داده شده است. همانطور که در شکل دیده می شود دمای ذوب سه اکسید تشکیل دهنده این سیستم بصورت خالص نسبتاً بالا است ولی افزودن اکسیدهای دیگر باعث کاهش آن می شود. دماهای ذوب کمتر از 1400°C در دو منطقه این سیستم دیده می شود. بیشتر سرباره های کوره بلند دارای ترکیبی شامل ۷۰ - ۴۰٪ سیلیکا و ۲۰ - ۱۰٪ آلومینا می باشند.



سیستم سه گانه آهک - سیلیکا - آلومینا

علاوه بر سه جزء اصلی سازنده این سیستم ، سرباره های کوره بلند ممکن است مقادیری مگنزیآ ، اکسید منگنز ، و اکسید تیتانیوم داشته باشند. رفتار (مگنزیآ) و اکسید منگنز کمابیش شبیه آهک است. تمایل آنها به ترکیب با سیلیکا از تمایل آهک به ترکیب با سیلیکا کمتر است. همچنین دمای ذوب سیلیکات منگنز و سیلیکات منیزیوم نسبتاً پائین است. اگر میزان سیلیکا در یک سرباره بالا باشد و در این سرباره مگنزیآ جانشین بخشی از آهک شود تغییر خاصی در دمای ذوب سرباره بوجود نمی آید. اما اگر میزان سیلیکای سرباره زیاد نباشد و مگنزیآ جایگزین بخشی از آهک شود دمای ذوب سرباره ممکن است چند صد درجه کاهش یابد. شایان ذکر است که اگر میزان مگنزیآ از ۱۰٪ بیشتر شود دمای ذوب سرباره مجدداً افزایش می یابد.



سرد کردن سریع سرباره توسط آب

سرد کردن سریع سرباره توسط آب

در این روش سرباره مذاب را سریعاً در استخرهای آب سرد خالی می کنند و در همین حال به کمک جریان شدید آب، آن را به صورت دانه ای در میاورند. روش جدیدی که جهت سرد کردن سرباره در کشور کانادا توسعه یافته است، روش گلوله کردن یا حبه ای است. در این روش سرباره گداخته و مذاب را با فشار آب در میان استوانه ای چرخان با سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه در هوا سرد می کنند. مقدار مصرف آب برای هر تن سرباره یک متر مکعب و رطوبت باقی مانده ۱۰ درصد است. در این روش، سرباره به صورت گلوله ای به اندازه صفر تا پانزده میلیمتر بدست می آید. گلوله های بین چهار تا پانزده میلیمتر به صورت کلوخه، متخلخل و کریستالی اند که مصرف آن برای بتن سبک مناسب اند و دانه های کوچکتر از چهار میلیمتر که درصد زیادی از ساختمان آنها به صورت شیشه ای است در تولید سیمان های سرباره ای کاربرد دارند.

