



جلسه دهم فرآیند احیا و ذوب در کوره بلند



مقدمه

محصول نهایی کوره بلند، آهن خام ناخالص (چدن) همراه سرباره می‌باشد. آهن خام حاوی کربن (تا حد اشباع)، سیلیسیم، منگنز، فسفر و گوگرد است. گاهی اوقات برخی از فلزات که همراه کانی آهن بوده و در شرایط کوره بلند احیاء می‌شوند، درون چدن خام موجود است. بطور کلی هر ترکیبی که در شرایط کوره بلند احیاء شود وارد چدن و موادی که احیاء نشوند وارد سرباره می‌شوند. همواره یک توزیع تعادلی بین مواد موجود در چدن خام و ترکیبات آنها در سرباره وجود دارد. مقدار عناصر موجود در چدن تابع شرایط کوره بلند می‌باشد اما مقدار فسفر موجود در چدن عمدتاً تابع مقدار آن در بار ورودی به کوره بلند است، زیرا همانطور که در ادامه این بخش بحث خواهد شد در شرایط کوره بلند، تمام فسفر بار ورودی احیاء شده و وارد چدن مذاب می‌گردد. سرباره کوره بلند حاوی اکسیدهای ترکیبات بار ورودی از جمله اکسید کلسیم، اکسید منیزیم، سیلیس، اکسید آلومینیم به همراه اکسید منگنز، اکسید آهن و گوگرد است که بصورت محلول جامد در یکدیگر حل شده‌اند. چنانچه کانه آهن یا سایر مواد ورودی حاوی فلزاتی مانند کرم، تیتانیم، وانادیم و... باشند اکسیدهای آنها در سرباره وجود دارد.



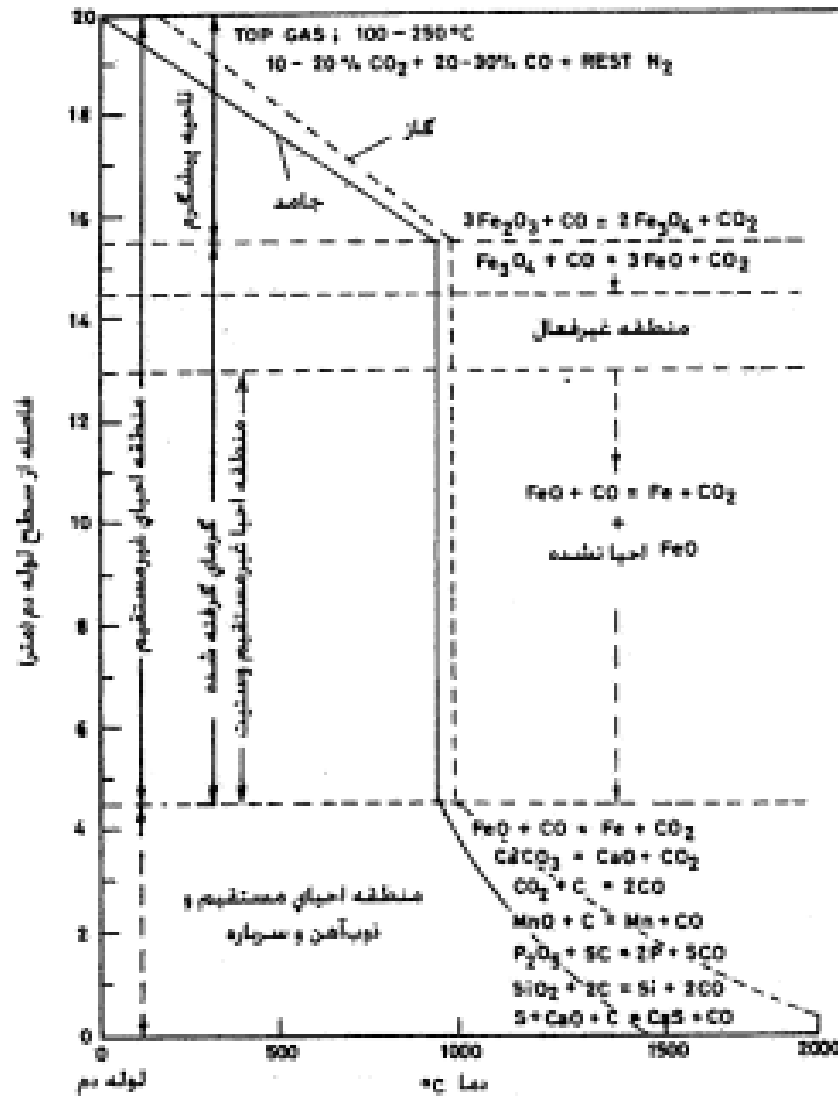
- برای مطالعه واکنش های شیمیایی که در کوره بلند رخ می دهد می توان ان را به سه منطقه زیر تقسیم کرد

- ۱- منطقه بالایی کوره بلند یا ناحیه پیشگرم یا منطقه آماده سازی
- ۲- منطقه میانی یا احیاء غیرمستقیم یا منطقه همدم (در این ناحیه انتقال حرارت بسیار کمی رخ می دهد)
- ۳- منطقه پایین یا فرآوری یا ذوب یا منطقه احیاء مستقیم



شکل بعدی نمایی از توزیع دما و گاز را در طول کوره بلند به همراه واکنش‌های شیمیایی که در مناطق سه گانه آن رخ می‌دهد، نشان می‌دهد. در ادامه به تفصیل هر کدام از این مناطق بررسی می‌شوند. اگرچه کوره بلند را به سه ناحیه متفاوت براساس دما تقسیم می‌کنند اما این نواحی ممکن است بسته به توزیع گاز و واکنشهای انجام شده با یکدیگر تلاقی پیدا کنند. پایین کوره بلند به نحوی طراحی شده که ناحیه احیاء مستقیم باشد. دما در آن ناحیه بیشتر از ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد است و جایی است که دی‌اکسید کربن تولیدی از احیاء اکسیدهای آهن با کربن واکنش می‌دهد. احیاء مستقیم ضرورتاً محدود به پایین کوره بلند نشده و در هر محلی از کوره، حتی در دماهای کمتر از ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد هم می‌تواند رخ دهد. برای نوشتن واکنشهای کوره بلند از این قرارداد استفاده می‌شود که هر ترکیبی که درچدن مذاب حل شود درون کروشه و هر ترکیبی که به سرباره برود درون پرانتز نشان داده می‌شود. این قرارداد برای سادگی در نوشتن واکنشها استفاده می‌گردد.





نمایی از توزیع دما و گاز در طول کوره بلند به همراه واکنش‌های شیمیایی که در مناطق سه گانه رخ می‌دهد

واکنش های منطقه بالایی کوره بلند (پیشگرم)

در این منطقه، در محدوده‌ای به طول ۶-۴ متر از سطح بار، مواد ورودی به سرعت از دمای محیط به دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد می‌رسد و گازهایی که از ناحیه میانی کوره بلند بطرف بالا حرکت می‌کنند با از دست دادن گرمای خود، از دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد به دمای ۲۰۰-۱۰۰ می‌رسند تا از کوره بلند خارج شوند. مهمترین واکنش‌های انجام شده در این منطقه عبارتند از

- ۱- تجزیه کربنات‌های فلزی (غیر از کربنات سدیم)
 - ۲- تبخیر رطوبت و آب مولکولی بار ورودی
 - ۳- واکنش رسوب کربن
 - ۴- احیاء کامل یا جزئی هماتیت و مگنتیت به اکسیدهای پایین‌تر
- در ادامه هر کدام از واکنشهای بالا تشریح می‌شود.



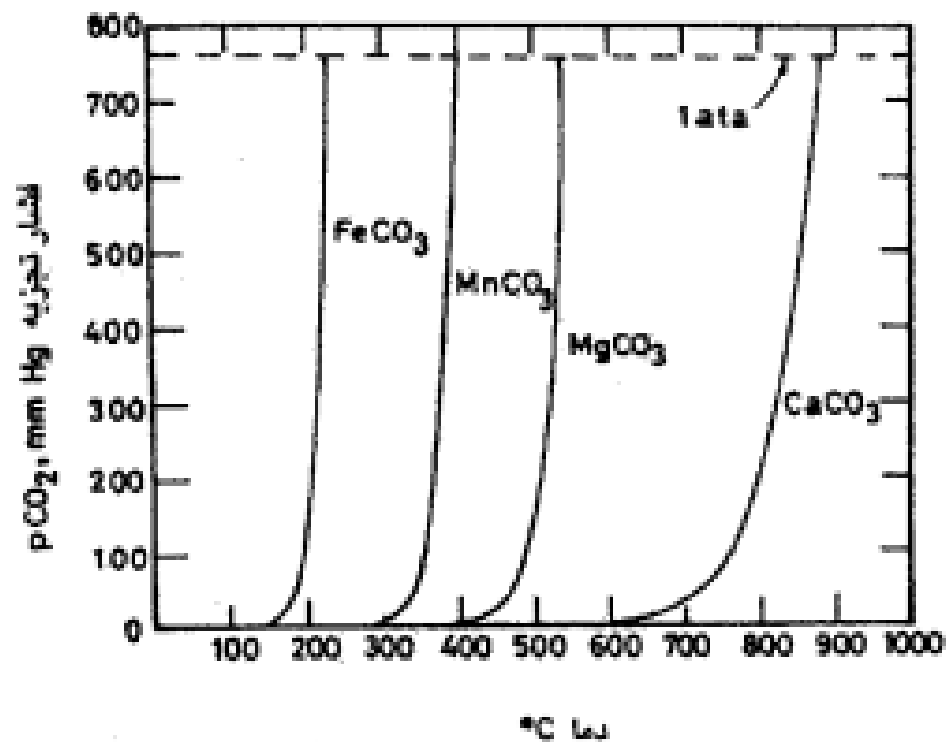
منطقه بالایی - تجزیه کربنات فلزی

کربنات‌های فلزی که همراه کانه‌های آهن هستند یا آنهایی که همراه مواد گدازآور (فلاکس) به مواد اولیه اضافه شده‌اند، در این مرحله با جذب حرارت تجزیه می‌شوند. در این ناحیه کربنات‌های آهن، منگنز، منیزیم و کلسیم - منیزیم (دولومیت) تجزیه می‌شوند. تجزیه کربنات کلسیم به دماهای بالا نیاز دارد (۹۰۰-۱۱۰۰ درجه سانتیگراد) و با توجه به حداکثر دمای این ناحیه که ۸۰۰ درجه سانتیگراد است، تجزیه کربنات کلسیم در این منطقه رخ نمی‌دهد.



شکل زیر فشار تجزیه برخی از کربنات‌های فلزی را برحسب دما نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که فشار تجزیه کربنات‌ها (P_{CO_2}) با افزایش دما زیاد می‌شود. دمایی که در آن ($P_{CO_2} = 1$) اتمسفر است، دمای تجزیه کربنات نام دارد. شکل زیر نشان می‌دهد که دمای تجزیه اکثر کربنات‌ها (به جز کربنات کلسیم) نسبتاً کم است (حدود ۴۰۰ درجه سانتیگراد). چون فشار جزئی دی‌اکسید کربن در نواحی بالایی کوره بلند حدود ۰/۲-۰/۳ اتمسفر است، دمای تجزیه کربنات‌ها باید کمتر از مقدار تعادلی باشد. اما به دلیل وجود شیب حرارتی از سطح ذرات به طرف مرکز آنها که این شیب حرارتی به دلیل واکنش گرماگیر شدیدتر شده، دمای تجزیه کمتر نمی‌شود. همچنین اختلاف غلظت گاز دی‌اکسید کربن در سطح و داخل ذرات با بزرگتر شدن اندازه ذرات بیشتر می‌شود پس دمای تجزیه کاهش چندانی نمی‌کند. تجزیه گرماگیر کربنات‌ها در کوره بلند، مقداری از حرارت را مصرف می‌کند بنابراین با استفاده از مواد اولیه به صورت کلوخه یا گندله که کربنات‌ها در مراحل تولید آنها تجزیه شده‌اند، مصرف حرارت در کوره بلند کاهش می‌یابد.





نمودار تغییرات فشار تجزیه برخی از کربناتهای فلزی بر حسب دما

منطقه بالایی تبخیر رطوبت

رطوبتی که همراه مواد ورودی است (رطوبت کانه، کک، مواد گدازآور و...) و بصورت جذبی می‌باشد، در ابتدای ورود به کوره بلند بخار می‌شود. تبخیر آب حدود ۲۴۲۷ کیلوژول بر کیلوگرم آب، انرژی مصرف می‌کند [۷،۳]. مقدار متوسط رطوبت کک و کانه حدود ۵ درصد است اما در کانه‌های مرطوب این مقدار به ۱۵ درصد هم می‌رسد [۷]. از طرفی کک حاوی مقداری مواد فرار است که در این منطقه بخار می‌شود اما چون مقدار این مواد فرار کم است ترکیب شیمیایی گاز خروجی تغییر چندانی نمی‌کند.



منطقه بالایی - واکنش رسوب کربن

با توجه به گرمازا بودن واکنش رسوب کربن، این واکنش از نظر ترمودینامیکی در دماهای کم بهتر انجام می‌شود. بطور کلی واکنش رسوب کربن در یک محدوده دمایی کوچک (۶۰۰-۴۵۰ درجه سانتیگراد) بیشترین سرعت را دارد.



رسوب کربن مزایای متعددی دارد. کربن راسب شده بر روی آگلومره‌ها و سنگ آهن، همراه با بار ورودی به سمت پایین کوره بلند حرکت می‌کند. واکنش رسوب کربن گرمازا است و به گرم شدن سریع بار ورودی کمک می‌کند. به دلیل ریز بودن ذرات کربن راسب شده خطر خارج شدن آنها همراه با گاز خروجی از کوره بلند وجود دارد. چون واکنش رسوب کربن وابسته به فشار است پس افزایش فشار متوسط در کوره باعث رسوب بیشتر کربن می‌شود.

عیب عمده رسوب کربن این است که ذرات ریز کربن بسیار فعال است و در دماهایی بسیار کمتر از کربن کک، با دی‌اکسید کربن ترکیب و واکنش گازی شدن انجام می‌شود. در نتیجه واکنش بودوارد در ناحیه بالای کوره آغاز می‌شود و طول منطقه احیاء غیرمستقیم را کوتاه می‌کند در نتیجه طول منطقه واکنشهای احیاء مستقیم زیاد می‌شود و در نهایت مصرف کک بالا می‌رود. همچنین کربن حاصل از واکنش رسوب، بدلیل ریز بودن ذراتش در حفره‌های آجرهای نسوز دیواره کوره بلند رسوب کرده و باعث تخریب آنها می‌شود.



منطقه بالایی - احیا اکسید آهن

از آنجایی که پتانسیل احیایی گاز در بالای کوره بلند به اندازه کافی است، هماتیت از همان زمانی که بار وارد کوره بلند شده می‌تواند احیاء شود. درصد احیاء هماتیت، تابع اندازه ذرات، طبیعت کانه و شدت فلوی گاز احیاکننده است. اگر دانه‌بندی کانه درشت باشد و یا کانه دارای تخلخل زیادی نباشد، لایه بیرونی آن به اکسیدهای پایین‌تر احیاء شده اما لایه درونی آن احیاء نمی‌شود. در این منطقه امکان شکست کانه‌های هماتیت و یا تف‌جوشی آنها وجود دارد. عملاً در کوره بلندهای پیشرفته و با استفاده از بار با کیفیت خوب، احیاء کامل هماتیت به مگنتیت و مگنتیت به وستیت در ناحیه بالایی رخ نمی‌دهد. مگنتیت عمدتاً در محدوده دمایی ۹۰۰-۷۰۰ درجه سانتیگراد به وستیت احیاء می‌شود. واکنشهای احیاء در این ناحیه بصورت غیرمستقیم (احیاء با گاز منواکسید کربن) انجام می‌شود.



واکنش های منطقه میانی

این منطقه، از ۴ تا ۶ متر زیر سطح بار تا ۳-۵ متر بالای سطح لوله های دمنده هوای گرم امتداد دارد. محدوده دمایی این منطقه، ۸۰۰-۱۰۰۰ درجه سانتیگراد است. ارتفاع این ناحیه قابل توجه است. به طوریکه در حدود ۶۰-۵۰ درصد ارتفاع تنوره کوره بلند را تشکیل می دهد (حدود ۷۵ درصد حجم **بدنه**). مدت زمان عبور بار از این ناحیه، در حدود ۲/۵ تا ۳ ساعت است. در این ناحیه، احیاء مگنتیت به وستیت کامل شده و احیاء غیرمستقیم وستیت که حاصل احیاء هماتیت و مگنتیت در ناحیه بالایی است انجام می شود.



منطقه میانی - اهمیت احیا غیر مستقیم

اهمیت ناحیه میانی یا ناحیه احیاء غیر مستقیم در کوره بلند با دانستن نقش احیاء مستقیم یا غیر مستقیم بر روی بازدهی سوخت مشخص می شود. بطور کلی احیاء با گاز CO را احیاء گازی یا احیاء غیر مستقیم می نامند.

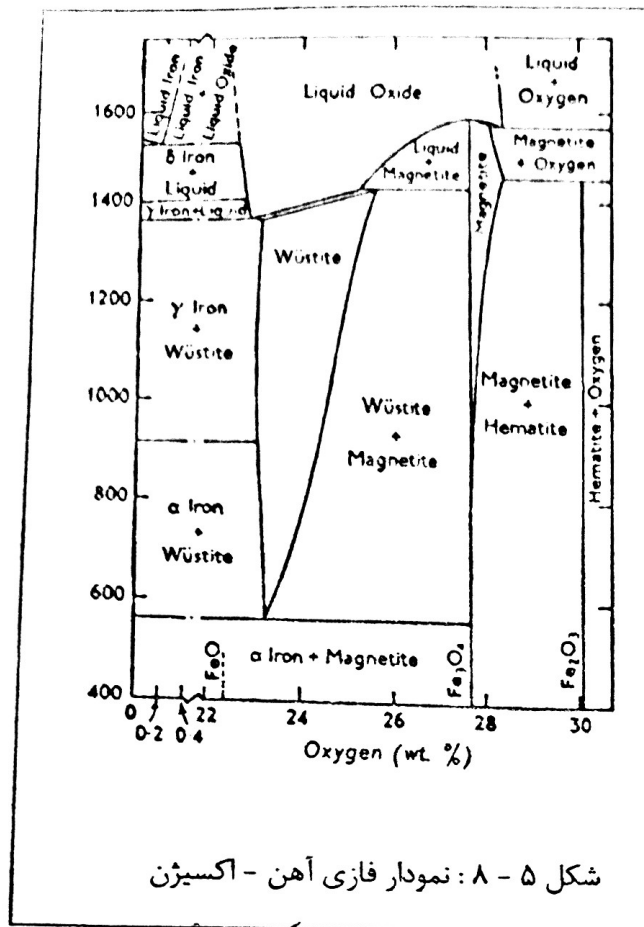


اهمیت احیا غیر مستقیم در منطقه میانی

به عبارت دیگر، چنانچه اکسیدهای آهن توسط گاز منواکسید کربن احیاء شده و گاز دی اکسید کربن حاصل بدون انجام واکنشی از کوره بلند خارج شود، این واکنش را احیاء غیر مستقیم می نامند. در حالیکه در دماهای بالاتر، به خصوص هنگامیکه اکسیدهای آهن به صورت مذاب هستند، کربن ممکن است مستقیماً با آنها واکنش داده و گاز منواکسید کربن تولید کند. احیاء با کربن را که واکنشی گرماگیر است احیاء مستقیم می نامند. احیاء غیر مستقیم اکسیدهای آهن یک واکنش گرمازا می باشد (بجز احیاء وستیت به آهن) در حالیکه احیاء مستقیم گرماگیر می باشد. هرچه احیاء غیر مستقیم بیشتر باشد، انرژی گرمایی کمتری در کوره مصرف شده در نتیجه این نوع احیاء ترجیح داده می شود. اما واکنش احیاء غیر مستقیم تابع تعادل ترمودینامیکی سیستم است. با افزایش مقدار گازهای احیا کننده می توان درصد واکنش احیاء غیر مستقیم را افزایش داد. چنانچه برای این کار لازم باشد کک بیشتری در پایین کوره بلند بسوزد، این کار اقتصادی نمی باشد. با تزریق سوختهای هیدروکربنی و یا بخار آب به کوره بلند، می توان درصد احیاء غیر مستقیم را افزایش داد



سیستم آهن - اکسیژن



همانطور که در شکل دیده می شود اکسیدهای آهن عبارتند از هماتیت Fe_2O_3 ، مگنتیت Fe_3O_4 ، و ووستیت FeO . بدلیل استوکیومتری ووستیت، مقدار x اندکی از ۱ کمتر است ($x = 0.947$). ولسی در محاسبات مربوط به کوره بلند می توان بدون آنکه خطای قابل ملاحظه ای پیش آید فرمول شیمیائی ووستیت را FeO در نظر گرفت. همانطور که در شکل دیده می شود در دمای اتاق فقط هماتیت و مگنتیت می توانند بصورت پایدار وجود داشته باشند. از نظر ترمودینامیکی ووستیت از دماهای بالای $570^\circ C$ می تواند بصورت پایدار وجود داشته باشد. همچنین مشخص است که پتانسیل اکسیژن در ووستیت در دمای مشخص از پتانسیل اکسیژن در دو اکسید دیگر بسیار پائین تر است. به عبارت دیگر احیاء ووستیت در دمای مشخص مشکل تر از احیاء دو اکسید دیگر است. در دماهای بالاتر از $570^\circ C$ پتانسیل اکسیژن در سیستم $Fe-O$ بشکل زیر از چپ به راست زیاد می شود.

