



جلسه یازدهم فرآیند احیا و ذوب در کوره بلند –
واکنشهای منطقه پایین کوره بلند



واکنش های منطقه پایین کوره بلند

دمای این منطقه بالاتر از ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد است. محدوده این منطقه از ۵-۳ متر بالای سطح لوله های دمنده هوای گرم تا پایین بوته کوره بلند می باشد. سوختن کک در جلوی لوله های دم (ناحیه احتراق) باعث ایجاد یک فضای خالی اطراف بوته شده که در نتیجه مواد به طرف پایین حرکت می کنند. مهمترین واکنشهای شیمیایی که در این ناحیه رخ می دهد عبارتند از

- ۱- کلسینه شدن سنگ آهک
- ۲- احیاء مستقیم FeO
- ۳- احیاء مستقیم SiO_2
- ۴- احیاء مستقیم MnO
- ۵- احیاء مستقیم P_2O_5
- ۶- واکنشهای گوگردزدایی



کلسینه شدن سنگ آهک

- استفاده از سنگ آهک خام بر روی بازدهی سوخت اثرات زیان باری دارد که عبارتند از:

- ۱- افزایش مصرف سوخت به دلیل واکنش گرماگیر تجزیه کربنات کلسیم.
- ۲- افزایش مصرف سوخت به واسطه افزایش احیاء مستقیم. مولکولهای CO_2 آزاد شده حاصل از تجزیه کربنات کلسیم در دماهای بالاتر از ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد در واکنش بودوارد شرکت می کنند در نتیجه مقدار کربن آزاد بیشتر می شود و در نهایت احیاء مستقیم بیشتر می گردد.
- ۳- رقیق شدن گاز کوره بلند از منواکسید کربن در اثر تجزیه سنگ آهک
براساس محاسبات به ازاء ۲۳۰ کیلوگرم سنگ آهک، مصرف کک در حدود ۶۰-۸۰ کیلوگرم به ازای یک تن فلز مذاب افزایش می یابد . کلسینه کردن سنگ آهک خارج از کوره بلند منجر به صرفه جویی زیادی در مصرف کک می شود به همین جهت سنگ آهک مورد نیاز را در مرحله کلوخه سازی اضافه می کنند.



احیا مستقیم Feo

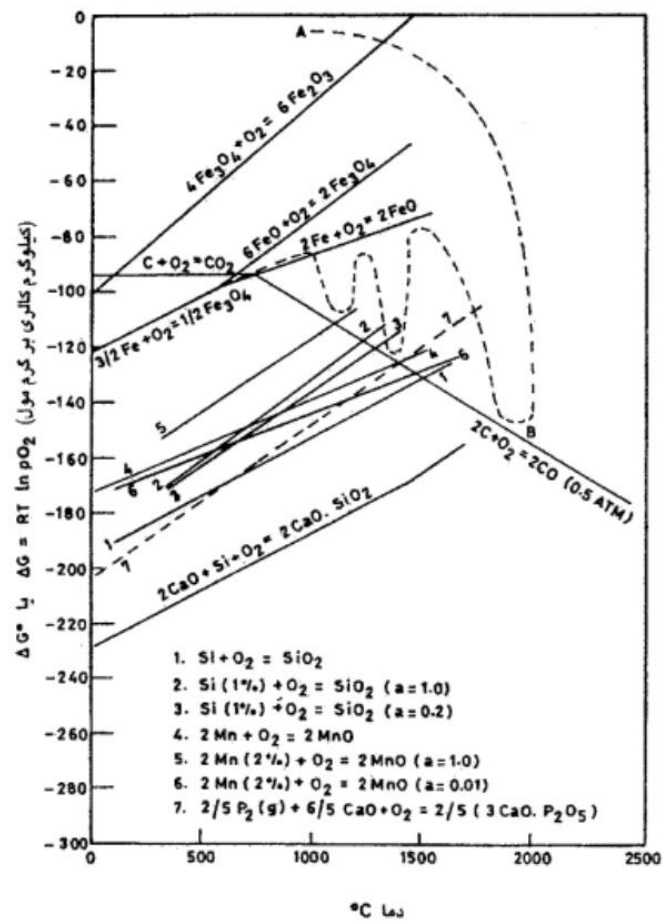
واکنش کلی احیاء اکسیدهای آهن در نقاط پایین کوره بلند (دما بالاتر از ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد) به صورت زیر است:



احیا مستقیم SiO_2

سیلیسیم به صورت سیلیس (SiO_2) و انواع سیلیکات‌ها همراه کانه‌های آهن، آگلومره، مواد گدازآور و کک وارد کوره بلند می‌شود. با توجه به شکل زیر امکان احیاء سیلیس از سرباره‌های سیلیکاتی در دماهای بالاتر از ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد وجود دارد. مقدار نهایی سیلیسیم در چدن خام بستگی به احیاء ترکیبات سیلیسیم‌دار یا اکسیداسیون سیلیسیم دارد که این واکنشها بین سرباره و چدن مذاب در پایین کوره بلند رخ می‌دهد. احیاء سیلیس به سیلیسیم موضوع تحقیقات مختلفی بوده است زیرا چدنهای کم سیلیسیم بدلیل سرباره کمتری که هنگام فولادسازی ایجاد می‌کنند، مصرف آهک را کاهش داده در نتیجه برای فرآوری و تهیه فولاد مناسب‌تر است.



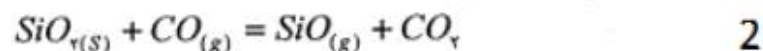


تبادل اکسید - فلز و تغییرات پتانسیل اکسیژن با دما برای برخی از مواد در کوره بلند

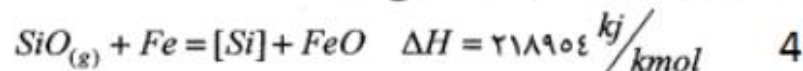
هنگامی که کک در جلوی لوله‌های دم می‌سوزد بدلیل حرارت زیادی که تولید کرده، دما در این ناحیه افزایش یافته و به حدود ۲۰۰۰ درجه سانتیگراد می‌رسد در نتیجه سیلیس درون خاکستر کک احیاء شده و طبق واکنش ۱ بخار SiO تشکیل می‌شود. SiO با چدن مذاب واکنش داده و سیلیسیم به صورت واکنش ۴ وارد مذاب می‌شود



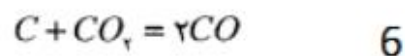
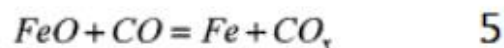
احیاء سیلیس از طریق گاز CO هم می‌تواند رخ دهد [۲]:



جذب سیلیسیم در آهن براساس واکنش ۴ رخ می‌دهد



FeO تولید شده توسط واکنش ۴، بلافاصله با گاز CO موجود در کوره بلند احیاء می‌شود:

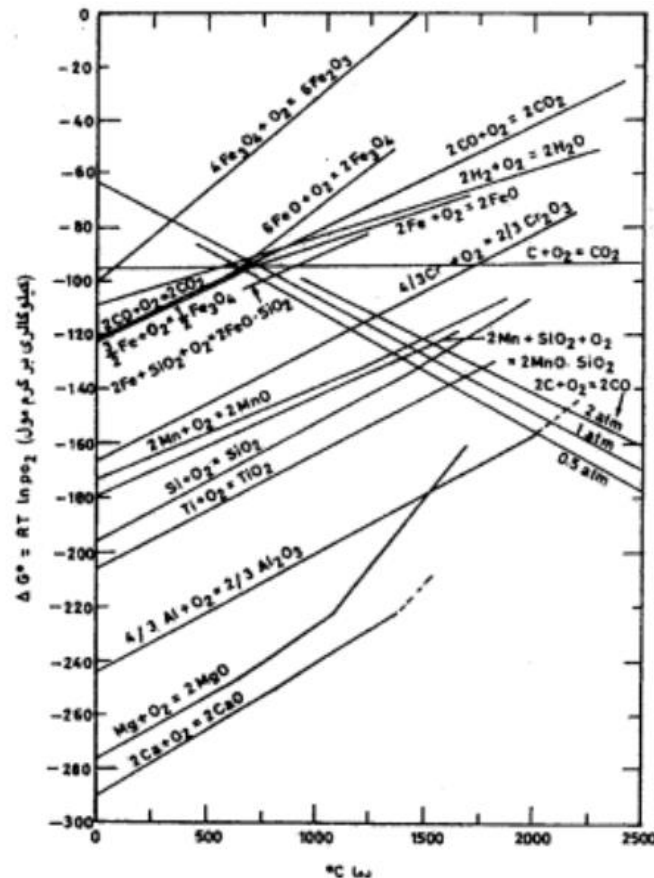


احیا مستقیم MnO

منگنز همراه کانه‌های آهن یا همراه مواد گداز آور به صورت اکسید، سیلیکات و فسفات وارد کوره بلند می‌شود. مهمترین کانه منگنز، دی‌اکسید منگنز است. این ماده بسیار ناپایدار است و بلافاصله بعد از ورود به کوره بلند، احیاء و تبدیل به Mn_2O_3 می‌شود. در نهایت Mn_2O_3 در تنوره کوره بلند براساس واکنش گرمازای Δ ، به MnO احیاء می‌شود



- در پایین کوره بلند MnO مستقیماً توسط کربن در دمای بالاتر از 1500 درجه بر اساس واکنش زیراحیاء می شود.



نمودار الینگهام برخی از ترکیبات اکسیدی موجود در کوره بلند

عوامل موثر بر احیا منگنز

- احیاء منگنز توسط عوامل زیر آسانتر می شود :

- ۱- در اثر انحلال ترکیبات منگنز در مذاب، اکتیویته منگنز کاهش یافته و احیاء منگنز آسانتر است
- ۲- استفاده از سرباره بازی
- ۳- چون احیاء MnO گرما گیر است با افزایش دما می توان منگنز را راحتتر احیا کرد.
- ۴- افزایش سیلیسیم مذاب، زیرا انحلال گرمازای سیلیسیم در چدن مذاب به انحلال منگنز کمک می کند



احیاء مستقیم P2O5

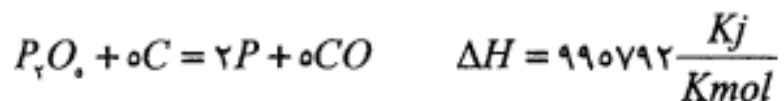
قسمت اعظم فسفر از طریق سرباره ساز و کانه آهن وارد کوره بلند می شود. فسفر به صورت فسفات در بیشتر کانه های آهن موجود است. سیلیس بر اساس واکنش زیر به شکستن پیوندهای فسفات کمک می کند و به صورت غیر مستقیم به احیاء ترکیبات فسفر کمک می کند.



- احیاء فسفر در دماهای بالا رخ می دهد فسفر بطور کلی در کوره بلند احیاء می شود. تمامی فسفر بار ورودی احیاء و ۹۰ درصد آن وارد چدن می شود. بدلیل اثرات زیان آور فسفر در فولاد و مشکلات مربوط به حذف فسفر هنگام فولاد سازی، بایستی مقدار فسفر بار ورودی به کوره بلند را کنترل کرد.



- چنانچه مقدار فسفر در کانه آهن زیاد باشد بایستی عملیات کانه آرای بر روی آن انجام داد. همچنین با کنترل ترکیب شیمیایی کک، می توان مقدار فسفر ورودی را تا حد زیادی کاهش داد. حذف کامل فسفر از بار ورودی امکان پذیر نیست. در نتیجه همواره مقداری فسفر وارد کوره بلند می گردد. احیاء فسفر در ناحیه پایین کوره بلند که دما بالا است توسط کربن بر اساس واکنش زیر انجام می شود.



- پتتا اکسید فسفر در ناحیه پایین کوره بلند بخار می شود و می تواند مستقیماً با کک داغ واکنش دهد. عامل احیایی فسفر یا مستقیماً از کک تامین شده یا از طریق واکنش بودوارد و یا کربن حل شده در چدن مذاب به احیاء فسفر کمک می کند. بیش از ۹۰ درصد فسفر ورودی به کوره بلند وارد چدن خام می شود و بقیه آن جذب سرباره می شود یا توسط گاز خروجی از کوره بلند خارج می شود یا ممکن است جذب نسوزهای جداره کوره بلند شود.



گوگرد

- گوگرد عمدتاً ماده ای ناخواسته ای در آهن و فولاد است فقط در تعداد کمی از انواع فولاد مقدار کمی گوگرد (۰,۱ تا ۰,۳۳ درصد وزنی) اضافه می شود تا ماشین کاری آنها آسانتر شود (فولادهای خوش تراش).
- گوگرد باعث کاهش خواص مکانیکی، بالا رفتن احتمال خوردگی، ترک خوردن، کاهش قابلیت چکش خواری در آهن و بسیاری خواص ناخواسته دیگر در آهن و فولاد است. معمولاً حداکثر میزان قابل قبول گوگرد در فولادها حدود ۰,۰۳ الی ۰,۰۶ درصد وزنی است.
- قسمت اعظم گوگرد در آهن سازی و فولادسازی از طریق کک وارد سیستم می شود. با وجود اینکه امروزه می توان به طرق مختلف میزان گوگرد را کاهش داد باید در نظر داشت که این عمل می تواند از نظر اقتصادی گران باشد.



رفتار گوگرد در فلز

گوگرد در آهن مذاب بصورت نامحدود حل می شود ولی حلالیت گوگرد در آهن جامد زیاد نیست و در آهن سازی و فولادسازی این مقدار حدود ۰/۰۰۱ تا ۰/۱ درصد وزنی است. ترمودینامیک محلولهای رقیق گوگرد در آهن بخوبی مشخص است و برای مثال برای انحلال گوگرد گازی شکل در آهن اطلاعات زیر موجود است.

$$\{S_2\} = 2[S]_{\text{aq}} \quad \Delta G^\circ = -63040 + 10.54 T \text{ cal}$$

محلول گوگرد در آهن تا میزان ۰/۵٪ وزنی تابع قانون هنری است و پس از آن انحراف پیدا می کند. تاثیر سایر عناصر بر اکتیویته گوگرد انحراف غیر محسوسی از حالت خطی دارد. بطور کلی می توان رابطه ضریب اکتیویته

$$\log f_S^X = e_S^X [w\% X] \quad \text{گوگرد را با سایر عناصر ناخالصی بشکل زیر نوشت.}$$

جدول زیر نشان دهنده ضرایب تاثیر عناصر مختلف با گوگرد در آهن در دمای ۱۶۰۰°C است.

جدول زیر ضرایب تاثیر برخی عناصر بر گوگرد در آهن در دمای ۱۶۰۰°C.

عنصر	O	C	Si	Al	P	Ni	Cu	Mn	S
ضریب تاثیر e_S^X	+۲/۰	+۰/۱۱	+۰/۰۶۵	+۰/۰۵۵	+۰/۰۴۲	-	-۰/۰۱۲	-۰/۰۲۵	-۰/۰۳

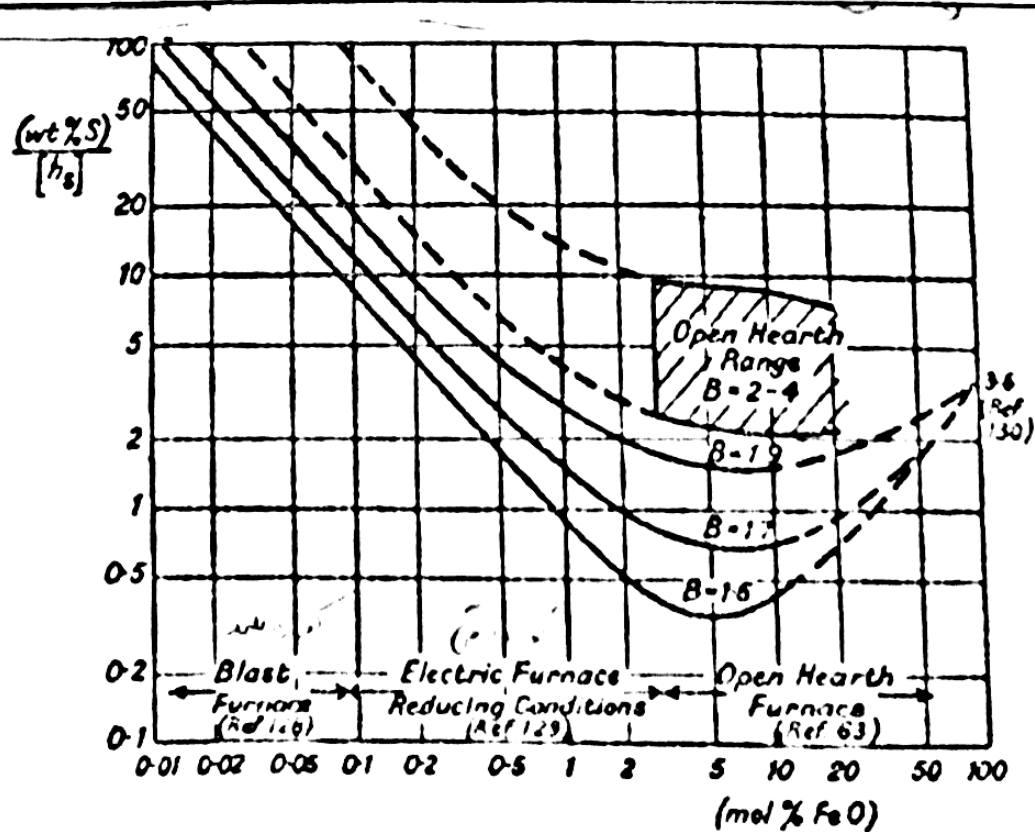
گوگرد در سرباره

سولفیدها در دمای بالا بطور کامل در سیلیکاتها حل می شوند. میزان انحلال آنها در سیلیکاتها در دمای تولید آهن و فولاد نیز بسیار بالا است. برای مثال میزان حلالیت CaS در CaO SiO_2 در دمای 1500°C حدود $20 - 20\%$ وزنی است. اگر دما 1650°C شود میزان حلالیت دو برابر می شود. در سرباره کوره بلند حداکثر میزان گزارش شده انحلال گوگرد حدود 10% وزنی گزارش شده است. در محاسبات و آزمایشهای انجام شده فرض می شود رفتار گوگرد در سرباره تابع قانون هنری است.



تبادل پخش گوگرد در سیستم فلز - سرباره

شکل زیر نشان می دهد که دو عامل بازیسیته و مقدار ووستیت سرباره تأثیر عمده ای در نسبت $\frac{(wt\%S)}{h_s}$ دارند. در این عبارت $h_s = f_s \times \%S$

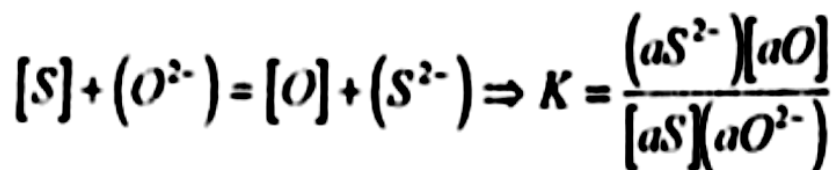


نحوه تغییرات پخش نسبت گوگرد با درصد مولی ووستیت و بازیسیته سرباره

برای محدوده سرباره کوره بلند در شکل قبل نمودار تقریباً حالت خطی با زاویه 45° دارد در نتیجه :

$$\frac{(wt\%S)}{[h_s]} \propto \frac{1}{(mol\%FeO)}$$

در این محدوده مقدار پائین ووستیت باعث گوگرد زدائی بیشتر می شود. دلیل رابطه فوق بشکل زیر استدلال می شود. واکنش شیمیائی انجام شده را می توان بصورت زیر نوشت.



پس نسبت بخشی گوگرد بشکل زیر است :

$$\frac{(aS^{2-})}{[aS]} = K \frac{(aO^{2-})}{[aO]}$$

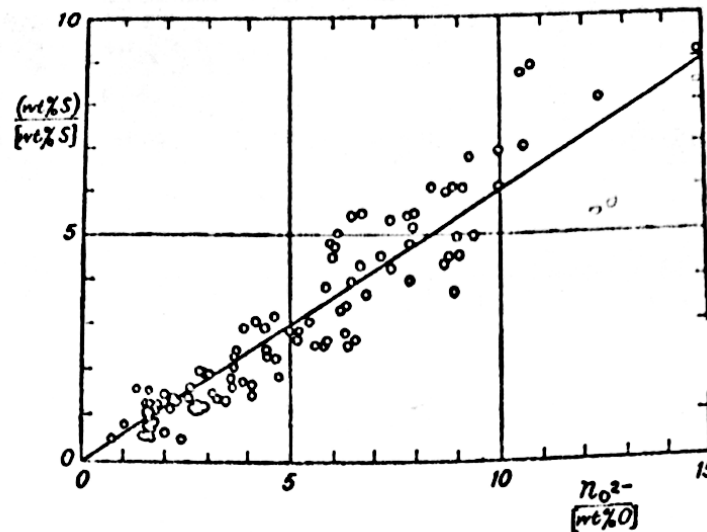
$$\frac{(wt\%S)}{[wt\%S]} = K \cdot \frac{(nO^{2-})}{[wt\%O]}$$

nO^{2-} تعداد گرم یون باقی مانده در $100g$ سرباره است بعد از آنکه یونهای AlO_3^{3-} , PO_4^{3-} , SiO_4^{4-} تشکیل شدند.

همانطور که در شکل زیر مشخص است منحنی $\frac{(wt\%S)}{[wt\%O]}$ بر حسب $\frac{(nO^{2-})}{[wt\%O]}$ بصورت خط راست می باشد و عبور این خط از مبدأ نشان دهنده آن است که در غلظتهای پائین ثابت تعادل مقدار تقریباً ثابتی است. با اضافه شدن nO^{2-} نسبت پخش گوگرد افزایش می یابد به عبارت دیگر افزایش بازیسیته این نسبت را افزایش می دهد. از طرف دیگر اگر مقدار بازیسیته (nO^{2-}) ثابت باشد و همچنین میزان اکسیژن فلز متناسب با مقدار FeO سرباره باشد می توان نوشت :

$$\frac{(wt\%S)}{[wt\%S]} = \frac{C}{(mol\%FeO)} \Rightarrow \log \frac{(wt\%S)}{[wt\%S]} = \log C - \log(mol\%FeO)$$

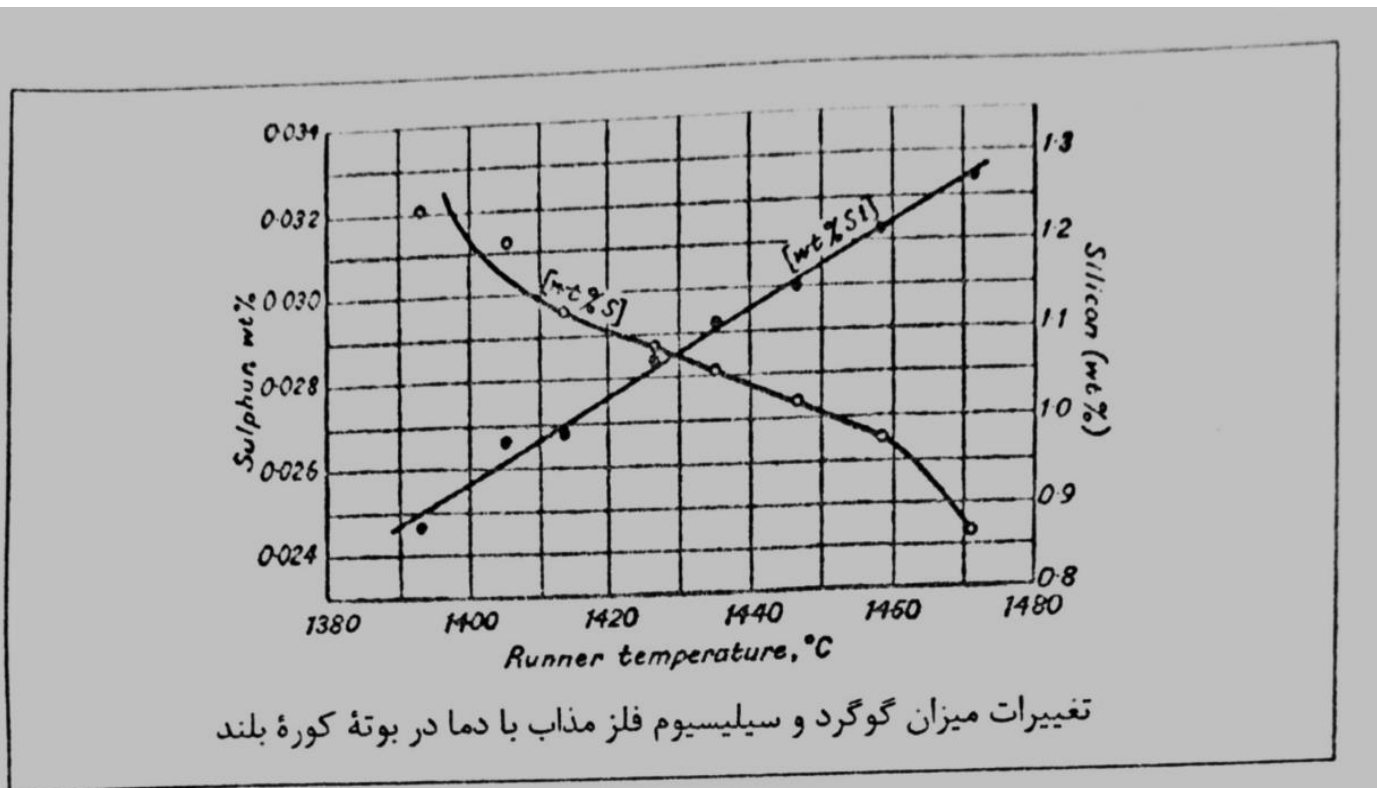
این معادله در حقیقت قسمت خطی منحنی شکل قبلی را پیش بینی می کند. این وضعیت تا غلظت حدود ۲٪ ووستیت در سرباره صادق است. اگر میزان ووستیت بیشتر شود ووستیت علاوه بر بازیسیته بر $[wt\%O]$ نیز تأثیر بسزائی می گذارد. در نتیجه مقدار نسبت پخش گوگرد تقریباً ثابت می ماند.



تغییرات نسبت پخش گوگرد با نسبت پخش اکسیژن در سرباره

تأثیر دما بر گوگردزدایی

- در مورد تأثیر دما بر گوگردزدایی اتفاق نظر کلی وجود ندارد ولی به طور کلی می توان گفت که با افزایش دما گوگرد زدایی بیشتر می شود.



خلاصه شرایط مطلوب گوگرد زدایی

نسبت پخشی گوگرد به شکل زیر بدست می آید.

$$[S] + (O^{2-}) = [O] + (S^{2-}) \quad K^* = \frac{[f_O wt\% O] NS^{2-}}{[f_S wt\% S] NO^{2-}}$$
$$\Rightarrow \frac{NS^{2-}}{[wt\% S]} = \frac{K^* NO^{2-} f_S}{[f_O wt\% O]}$$

عواملی که باعث زیاد شدن نسبت بالا شوند به گوگرد زدائی کمک می کنند. مهمترین این عوامل عبارتند از :

۱. سرباره قلیانی - مقدار NO^{2-} را زیاد می کند.

۲. مقدار زیاد آهک - از میان اکسیدهای دو ظرفیتی قلیانی آهک باعث افزایش K^* به مقدار زیاد می شود.

۳. مقدار زیاد سود - Na_2O و سایر اکسیدهای گروه اول مقدار K^+ را بیش از آهک زیاد می کنند ولی در عمل زیاد مورد استفاده قرار نمی گیرند. دلیل آن اسباب به عایقهای کوره و پائین بودن نقطه جوش این فلزات است.

۴. مقدار کم ووستیت - در کوره بلند و کوره قوس الکتریکی اگر میزان ووستیت سرباره از ۲٪ کمتر باشد نسبت پخش گوگرد رابطه عکس با میزان ووستیت پیدا می کند. اگر مقدار ووستیت از این حد بیشتر شود تأثیر چندانی بر گوگرد زدائی صورت نمی گیرد.

۵. دمای بالا - در مورد تأثیر دما بر گوگرد زدائی اتفاق نظر وجود ندارد ولی نظر غالب محققین افزایش گوگرد زدائی با افزایش دما است.

۶. مقدار زیاد کربن ، سیلیسیوم ، و فسفر در مذاب - هر سه این عناصر f_s را افزایش داده سبب کاهش f_o می شوند. اصولاً به همین دلیل گوگرد زدائی در کوره بلند ساده تر از گوگرد زدائی در فولاد سازی است.

۷. سرباره روان - باعث تماس بیشتر و حرکت سریعتر می شود. می توان با افزودن CaF_2 ، استفاده نکردن از سرباره اسیدی ، و افزایش دما سرباره را روان تر کرد.

۸. افزودن CaF_2 - علاوه بر روانسازی ، سرعت واکنش گوگرد زدائی را افزایش می دهد.

