

مروری بر برخی از روش‌ها در زمینه فرآیند گوگردزدایی از مذاب چدن و فولاد

محسن حسن زاده، دانشجوی مهندسی مواد دانشگاه صنعتی اصفهان

چکیده:

این مقاله به منظور مرور برخی از جالب‌ترین نتایج و پژوهش‌ها با انگیزه معرفی روش‌های مطالعه و تحقیق در زمینه فرآیند گوگردزدایی از مذاب چدن و فولاد نگارش شده است. به دلیل آزمایشگاهی بودن تحقیقات، در بیشتر موارد پژوهش‌ها به منظور شناخت و درک مکانیزم‌ها و پارامترهای مؤثر در فرآیند گوگردزدایی جهت کنترل بهینه آن بوده است. به عنوان مثال نتایج نشان داده است که وجود حداکثر ۰/۳ درصد آلومینیوم محلول در چدن خام، به کاهش زمان فرآیند گوگردزدایی توسط تزریق پودر آهک کمک قابل توجهی می‌کند. فلاکس‌های مخلوط شده با پودر آهک نیز اثرات مشابهی داشته‌اند. گزارش شده است که گوگردزدایی توسط منیزیم به علت فشار بخار بالای این فلز بازده مناسبی ندارد. برخی افراد پودر منیزیم مخلوط شده با آهک را امتحان کرده‌اند و تأثیر هم‌زمان واکنش گوگرد با آهک و منیزیم گزارش شده است. احیاء در محل منیزیم نیز مطالعه شده و نتایج امیدوار کننده‌ای داشته است. هر چند مطالعات در این زمینه سابقه طولانی دارد اما امروزه با توسعه فناوری‌هایی نظیر میکروسکوپ‌های الکترونی و رایانه‌ها، درجه‌های جدیدی به روی تحقیقات در این حیطه گشوده شده‌اند.

کلمات کلیدی: فولادسازی، گوگردزدایی، فولاد تمیز، آخال سولفیدی، عملیات کلسیم، تزریق پودر آهک.

گوگرد اغلب به عنوان یک ناخالصی مضر در فولاد محسوب می‌شود. البته هیچ چیز مطلقاً نامطلوب نیست، چراکه در برخی موارد حضور گوگرد اثرات کاربردی نظیر خوش‌تراشی فولاد، مقاومت به سایش (معمولاً تحت عملیات سولفوریزاسیون سطح) و ... را به دنبال خواهد داشت. ولی در اکثر گریدهای فولاد، کاهش میزان گوگرد کیفیت را بالا می‌برد. حضور گوگرد حین انجماد خطر ترک انجمادی را با تشکیل ترکیبات زود ذوب سولفیدی، افزایش می‌دهد. لذا قطعات ریخته‌گری را معیوب و در مواردی نظیر ریخته‌گری مداوم، خطر پارگی پوسته انجمادی و توقف خط را تشدید می‌کند. همچنین این ترکیبات زود ذوب، قابلیت عملیات حرارتی فولاد را نیز از بین می‌برند. در قطعه منجمد شده این فازها همانند فازهای اکسیدی نقش آخال را نیز ایفا می‌کنند. مورفولوژی سولفید آهن به صورت سوزنی شکل است و حضور چنین فاز تردی با این هندسه، افت خواص مکانیکی را در پی خواهد داشت. هر چند سولفید منگنز مورفولوژی کروی داشته و نقطه ذوب بالاتری دارد و در برخی موارد مشکلات حضور مقادیر کم گوگرد را مرتفع می‌کند، اما در مواردی نظیر ورق فولادی بالأخص ورق سرد نورد شده، پس از نورد تمامی آخال‌ها از جمله MnS کشیده شده و نهایتاً ورق با خواص ناهمگن به دست می‌آید که در ادامه، عملیات‌هایی نظیر خم کاری و کشش عمیق ورق را با مشکل مواجه خواهد کرد. البته این آخال در حین ماشین کاری موجب خوش‌تراشی فولاد می‌شود [۱-۳]. پیر و همکارانش نشان دادند که برای عملیات کلسیم‌پربازده بایستی درصد گوگرد از قبل پایین باشد و این عملیات برای فولادهای کم کربن با گوگرد کمتر از ۱۰۰ ppm مناسب است و در فولادهای با گوگرد بالا انحلال گوگرد در اسپینل کلسیم آلومینات به حدی زیاد می‌شود که نقطه ذوب آن بالا رفته و عملیات کلسیم‌بی‌فایده می‌شود [۲].

امروزه تقاضا برای تولید فولادهای تمیز و حتی فولادهایی با درصد گوگرد کمتر از ۱۰ ppm تحت نام فولادهای ^۱ ULS، افزایش یافته است. یافتن راهکاری اقتصادی برای فرآیند تولید این گریدها یکی از چالش‌های پژوهشگران امروزی می‌باشد [۳].

^۱ . ultra low sulfur

گوگردزدایی به عنوان یکی از مراحل فولادسازی نقش مؤثری در زمان فرآیند و تناژ محصول دارد. چرا که گوگرد زدایی مؤثر بایستی در شرایط خاصی نظیر محیط احیایی و حضور عوامل گوگرد زدا انجام گیرد و این یعنی در حین فولادسازی بایستی این مرحله در بهینه‌ترین نوبت قرار گیرد. در طول دهه‌های گذشته مطالعات وسیعی بر روی سینتیک گوگردزدایی انجام شده است. همچنین استفاده از عوامل مختلف برای جذب و خارج کردن گوگرد مورد بررسی قرار گرفته است که در قسمت‌های بعد به برخی از آن‌ها اشاره خواهد شد.

۲- روش‌های متداول گوگردزدایی

گوگرد به صورت یونی (S^{2-}) در آهن حل می‌شود و می‌توان منشأ این یون را سولفیدهای آهن، منگنز و ... دانست و این در حالی است که سولفیدهای کلسیم، منیزیم، سدیم و ... حد حلالیتی بسیار ناچیز در آهن دارند و از این رو با تشکیل آن‌ها می‌توان گوگرد را به صورت یک فاز دوم از فولاد جدا کرد [۴]. در حالت کلی از نظر ترمودینامیکی عناصری که میل ترکیبی آن‌ها با گوگرد بیشتر از میل ترکیبی آهن با گوگرد باشد، می‌توانند به عنوان عامل گوگردزدا مورد استفاده قرار گیرند. کاهش پایداری سولفید مهم‌ترین عناصر موجود در فولادسازی به ترتیب: کلسیم، سدیم، منیزیم، منگنز و آهن می‌باشد. از نقطه نظر سینتیکی این که واکنش‌های درگیر در فرآیند گوگردزدایی در چه فازهایی انجام شوند، سرعت را تعیین می‌کند [۵]. به عنوان مثال یکی از رایج‌ترین و ارزان‌ترین عوامل گوگرد زدا آهک (اکسید کلسیم) می‌باشد. واکنش گوگردزدایی با آهک در حالت کلی به صورت زیر می‌باشد [۴]:



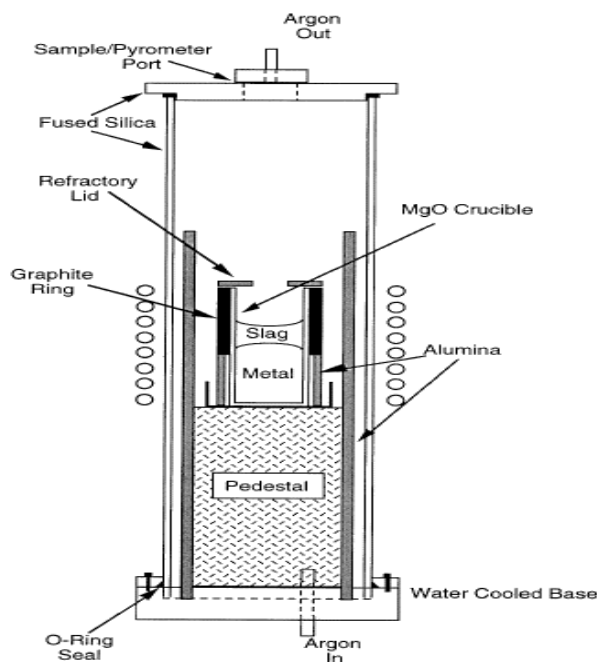
واکنش دهنده‌ها و فرآورده‌های واکنش فوق می‌توانند در شرایط فیزیکی و شیمیایی مختلفی قرار داشته باشند. از این رو مکانیزم‌های مختلفی می‌توانند محدود کننده سرعت واکنش باشند. قسمت اعظم مطالعات و پژوهش‌ها در طی سالیان گذشته تا به امروز بر روی شناخت این مکانیزم‌ها جهت مرتفع کردن موانع سینتیکی متمرکز شده است. از طرفی پارامترهای فولادسازی آن قدر زیاد هستند که این مکانیزم‌های کنترلی در شرایط مختلف پایدار نمی‌مانند [۲].

فرآیند گوگردزدایی در صنعت آهن و فولاد از دو طریق گوگردزدایی از چدن اشباع از کربن، خروجی کوره بلند و یا گوگردزدایی از فولاد کشته، انجام می‌گیرد. همان‌طور که از واکنش ۱-۲ پیداست، حضور اکسیژن در سیستم واکنش را به سمت چپ باز می‌گرداند. لذا گوگردزدایی تا مقادیر بسیار پایین بایستی در محیط احیایی با حداقل اکسیژن محلول صورت پذیرد [۶].

عامل گوگرد زدا می‌تواند از نوع مذاب، جامد و گاز باشد. به عنوان مثال گوگردزدایی از چدن یا فولاد مذاب توسط سرباره مصنوعی، تزریق پودر آهک و بخار منیزیم مرسوم است.

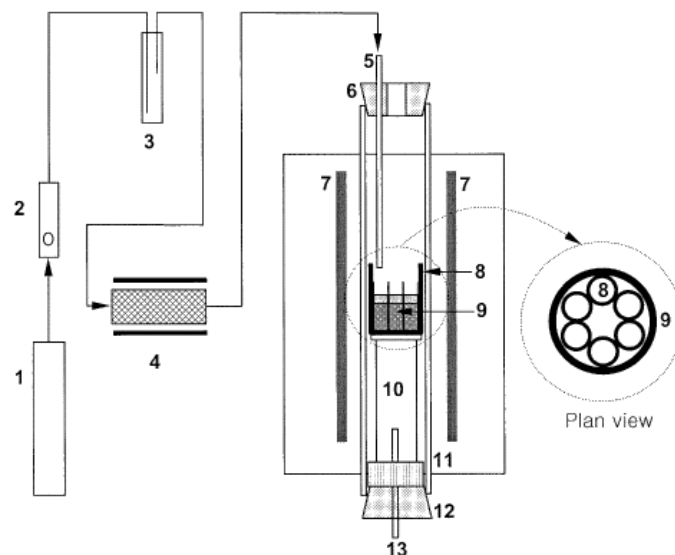
تاکنون اکثر پژوهش‌ها با تهیه مذاب فولاد یا چدن همراه با سرباره یا لانس تزریق پودر توسط گاز حامل، در یک کوره القایی فرکانس بالا تحت اتمسفر خنثی انجام شده‌اند. شکل ۱ شمایی از کوره و تجهیزاتی را که فروهان و همکارانش [۷] در یکی از پژوهش‌های خود استفاده کرده‌اند، نشان می‌دهد.

یکی از مهم‌ترین دلایل استفاده از کوره القایی آن است که مذاب توسط جریان‌های القایی در کوره هم زده و همگن می‌شود. یکی از روش‌های بررسی سینتیکی، رسم نمودار درصد پیشرفت واکنش نسبت به زمان است. ضمن نگهداری مذاب چند گرمی تا چند کیلوگرمی به مدت مشخص، در زمان‌های معین از آن نمونه‌برداری شده و این نمونه‌ها از نظر درصد عناصر آنالیز می‌شوند [۷].



شکل ۱: شماتیک کوره القایی و تجهیزات استفاده شده در مطالعه فرآیند گوگردزایی از چدن مذاب توسط فروهان و همکارانش [۷].

البته بعضاً پژوهشگرانی نظیر یانگ و همکارانش [۸] از کوره مقاومتی جهت انجام پژوهش استفاده کرده‌اند (شکل ۲) و با قرار دادن بوته‌های چند گرمی مخلوط ترکیبات سرباره‌ای و چدن گوگرددار در کوره، آن‌ها را در زمان‌های تعیین شده از کوره خارج و کوئچ کرده و مورد مطالعه قرار داده‌اند. همچنین برخی نیز با نمونه‌برداری از پاتیل مذاب چند تنی در صنعت، مطالعاتی روی گوگردزایی انجام داده‌اند [۹ و ۱۰]. البته پژوهش در ابعاد صنعتی نیازمند همکاری بسیار عالی یک شرکت تولیدی با شخص پژوهشگر می‌باشد.



- | | |
|-----------------------------|-----------------------------------|
| 1. Ar Gas | 2. Flowmeter |
| 3. Magnesium Perchlorate | 4. Mg turning Furnace |
| 5. Gas Inlet | 6. Sealing Cap |
| 7. MoSi ₂ heater | 8. Graphite Crucible(Containment) |
| 9. Graphite Crucible | 10. Alumina Supporting tube |
| 11. Alumina Reaction Tube | 12. Sealing Cap |
| 13. Gas Outlet | |

شکل ۲: شماتیک کوره مقاومتی استوانه‌ای و تجهیزات استفاده شده در مطالعه فرآیند گوگردزدایی توسط یانگ و همکارانش [۸].

در دهه‌های گذشته پژوهش‌ها به‌طور ساده و اکثراً با آنالیز عنصری انجام می‌شدند، اما امروزه با توسعه فن‌آوری‌های آنالیز مواد نظیر میکروسکوپ‌های الکترونی، مطالعات شکل جدیدی پیدا کرده‌اند. همچنین با پیدایش رایانه و توسعه شبیه‌سازی عددی، مطالعات نوین با استفاده از نرم‌افزارهای دینامیک سیالات محاسباتی بر روی توسعه مدل‌های سینتیکی به دست آمده از شرایط آزمایشگاهی به شرایط واقعی صنعتی انجام می‌گیرند.

۳- روش‌های نوین گوگردزدایی

۳-۱- گوگردزدایی با کلسیم

کلسیم به عنوان گوگرد زدا از فولاد مذاب دارای پایدارترین سولفید است [۵]. نقطه ذوب CaS حدود ۲۵۲۵ درجه سانتی گراد است. لذا در حالت خالص و شرایط فولادسازی به صورت جامد می‌باشد. گوگردزدایی با کلسیم می‌تواند به صورت تزریق پودر آمیزان کلسیم-سیلیسیم (CaSi) یا کلسیم-فريت (CaFe) توسط لانس و گاز حامل نیتروژن یا آرگون و یا تزریق وایرهای حاوی گرانول‌های این ترکیبات انجام گیرد. اما استفاده از کلسیم فلزی گران بوده و هزینه‌های تولید را بالا می‌برد.

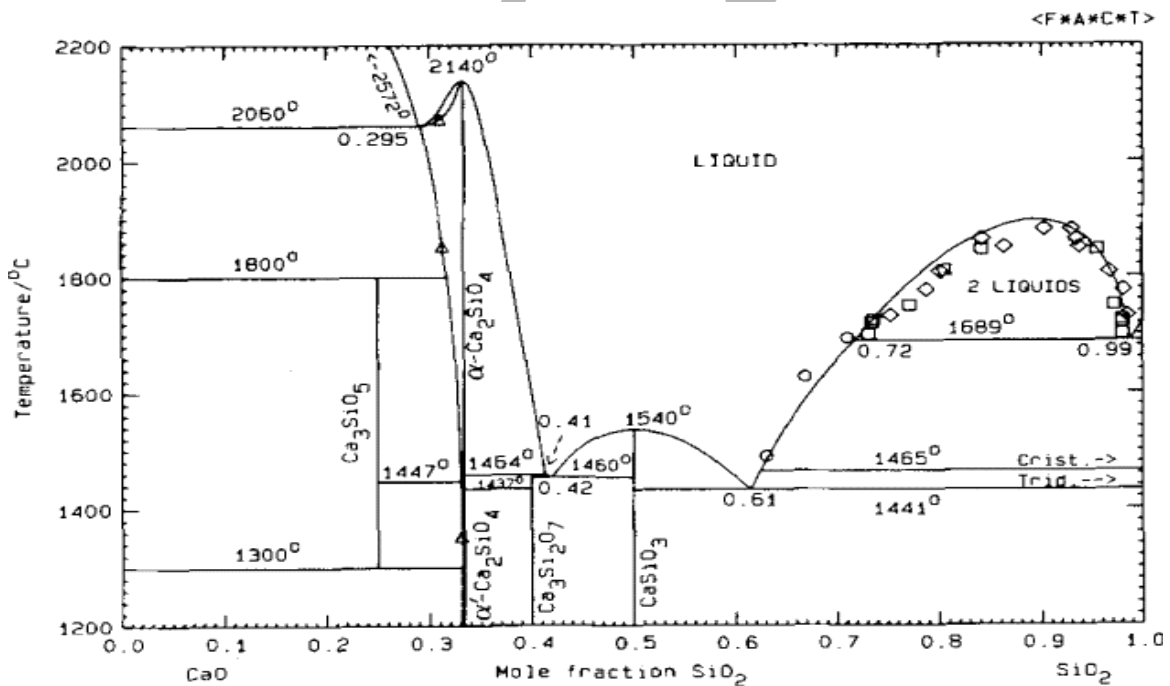
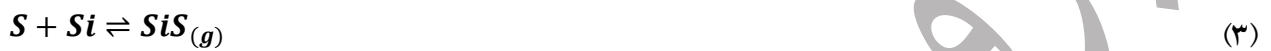
آهک ارزان‌ترین منشأ کلسیم است که در شرایط فولادسازی مطابق واکنش ۱ عمل گوگردزدایی را انجام می‌دهد، ولی استفاده از آهک اکسیژن را نیز وارد فولاد می‌کند. هر چند در رابطه با چدن مشکلی از این بابت وجود ندارد [۱۱ و ۱۲]. آهک به صورت پودر و گاز حامل به درون مذاب تزریق می‌شود. همچنین به صورت ترکیبی با فلاکس‌های مختلف سرباره ساز نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. آهک کشته نشده (کلسیم کربنات) به منظور گوگردزدایی به صورت کلوخه‌ای به کوره بلند افزوده می‌شود [۵].

فروهان و همکارانش [۷] با طراحی آزمایش‌هایی بر روی گوگردزدایی از چدن مذاب، ثابت کردند که حضور FeO در سرباره و مذاب هم از نظر تعادل ترمودینامیکی امکان کاهش گوگرد را تا مقادیر پایین محدود و هم از نظر سینتیکی سرعت فرآیند را کند می‌کند. وی گزارش کرد که حضور سیلیسیم در مذاب، نقطه مقابل FeO بوده و با حذف اکسیژن به گوگردزدایی کمک می‌کند. فروهان و پژوهشگرانی نظیر میتسو در سال‌های قبل از آن نیز به بررسی اثر حضور آلومینیوم و سیلیسیم همراه با آهک در فرآیند گوگردزدایی پرداخته بودند [۱۱-۱۵]. به طور خلاصه نتیجه آن بود که آلومینیوم اثر به مراتب بهتری نسبت به سیلیسیم بر روی فرآیند دارد. نظر ایشان این بود که سیلیسیم با تشکیل لایه سیلیکات کلسیم با نقطه ذوب بالاتر از دمای فرآیند (شکل ۳)، پوسته‌ای جامد بر روی پودر آهک تشکیل می‌دهد و مکانیزم نفوذ عناصر از درون فاز جامد، غالب شده و واکنش به کندی پیش می‌رود:



همچنین واکنش گوگردزایی با سیلیسم به گونه‌ای است که ابتدا بایستی SiS که دارای فشار بخار بالایی بوده و در دمای فرآیند به صورت بخار است، تشکیل شده و سپس این ترکیب با اکسید کلسیم وارد واکنش شود. فروهان گزارش داد که اگر چدن سیلیسم دار در خلأ قرار گیرد، سرعت واکنش با حالتی که آهک در سیستم وجود داشته باشد، تفاوتی نمی‌کند و این تأکیدی بر محدود کنندگی تشکیل SiS بود [۱۲].

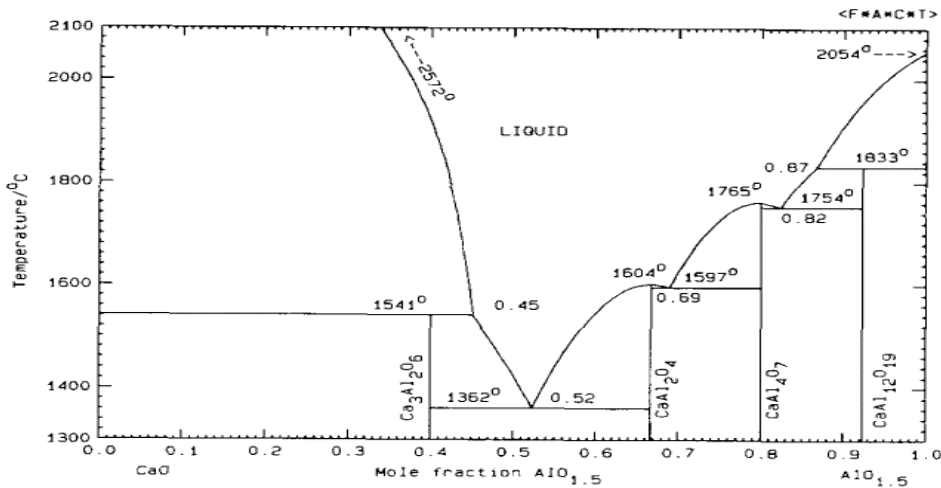
فروهان با قرار دادن پودر آهک در بالای مذاب بدون تماس با آن ثابت کرد که گوگردزایی از طریق بخار SiS نیز انجام شده و تشکیل این ترکیب با سرعت کمی پیش می‌رود و کنترل کننده سرعت واکنش می‌باشد:



شکل ۳: نمودار فازی $CaO - SiO_2$ [۱۶].

این در حالیست که آلومینیوم با تشکیل آلومینات کلسیم، که دمای ذوب آن پایین‌تر از دمای مذاب است، مانعی جامد با نفوذپذیری اتمی کم بر سر راه ادامه واکنش قرار نمی‌دهد. همچنین میتسو، فروهان و چندی دیگر از محققین ثابت کردند که اگر آلومینیوم از قبل به مذاب اضافه شده باشد؛ اثر بهتری نسبت به اضافه شدن آن به صورت مخلوط با پودر آهک

می‌باشد [۱۱-۱۵]. نظر آن‌ها این بود که در حالت مخلوط شده، درصد آلومینای موضعی که با آهک در تماس قرار می‌گیرد بیشتر بوده و مطابق دیاگرام فازی شکل ۴ ترکیب میانی با نقطه ذوب بالاتری تشکیل شده و لایه جامد روی سطح بود، پیشرفت واکنش را آهسته می‌کند.

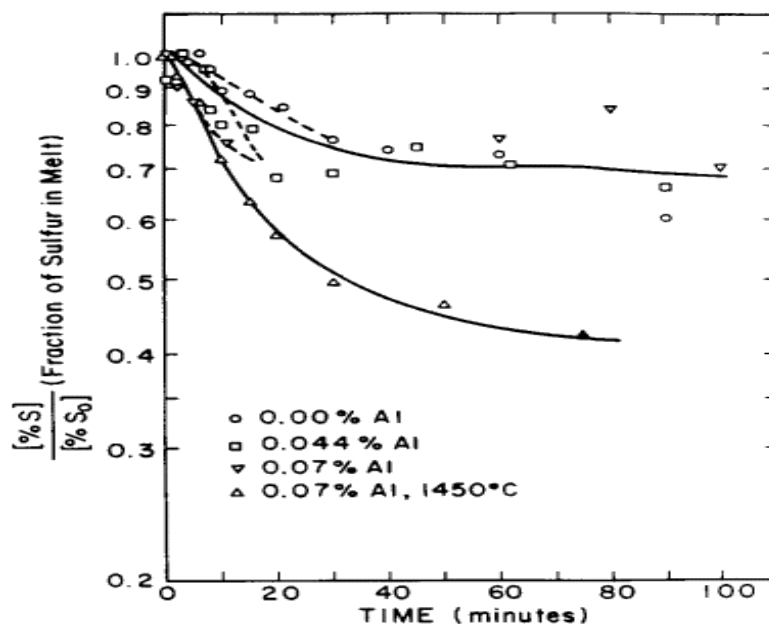


شکل ۴: نمودار فازی CaO - Al₂O₃ [۱۶].

به علاوه فروهان به این نتیجه رسید که در حالت آلومینیوم از پیش اضافه شده به مذاب چدن نیز اگر دمای مذاب ۱۴۵۰ درجه سانتی گراد باشد؛ سرعت فرآیند به مراتب بیشتر از دمای ۱۳۵۰ درجه سانتی گراد است (شکل ۵). او این اتفاق را به همان نقطه ذوب آلومینات کلسیم مرتبط دانست [۱۱]، چرا که در ۱۳۵۰ درجه سانتی گراد ترکیب مذکور جامد است. مقدار مناسب آلومینیوم برای پاتیل ۲۵۰ تنی ۰/۰۰۵ درصد به اضافه مقداری جهت جبران سوخت و ساز توسط میتسو پیشنهاد شد. فروهان نیز مقدار بهینه ۰/۱۵ تا ۰/۳ درصد آلومینیوم را در شرایط آزمایش خود گزارش داد. همچنین میتسو [۱۳] ثابت کرد که آلومینات کلسیم حد حلالیت بالاتری از گوگرد را نسبت به کلسیم سیلیکات داراست. باید در نظر داشت که اگر واکنش تنها با آهک انجام شود، تشکیل لایه CaS بر روی سطح پودر محدود کننده سرعت خواهد بود. اما در شرایطی که آلومینات کلسیم داشته باشیم گوگرد به صورت حل شده در این ترکیب بوده و اگر از حدی بیشتر نشود ترکیب کمپلکس ایجاد شده مذاب باقی می‌ماند. یکی از مشکلات عملیات کلسیم که جهت اصلاح آخال‌ها انجام می‌شود همین است که در فولادهای با گوگرد بالا، گوگرد ترکیب آلومینات کلسیم زیاد شده و با افزایش

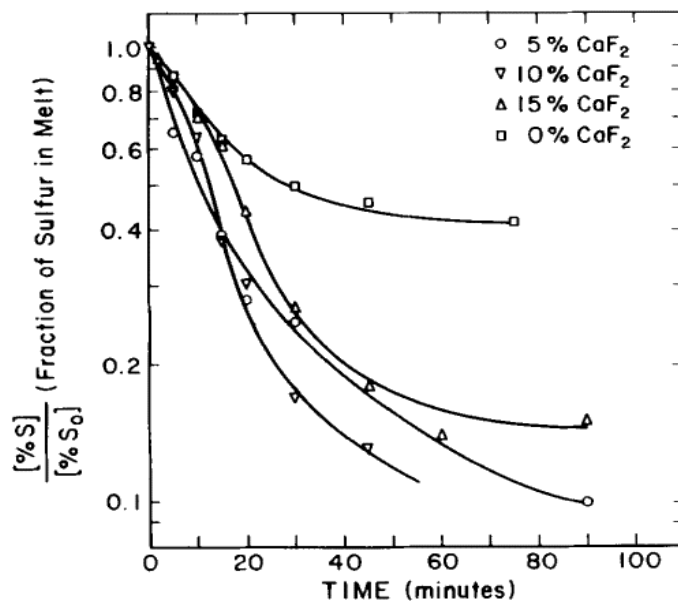
نقطه ذوب مانع از ذوب شدن آخال شده که مشکلات بعدی نظیر گرفتگی نازل در ریخته‌گری پیوسته را به دنبال خواهد داشت [۲].

سایر ترکیبات کلسیم نظیر کاربید کلسیم، نمک‌های کلسیم‌دار نظیر فلورید کلسیم، سیانید کلسیم و ... نیز از نظر ترمودینامیکی می‌توانند عمل گوگردزدایی را انجام دهند [۵۴]. هر چند که استفاده از برخی از این مواد اثرات تخریبی بر روی محیط زیست گذاشته و معمولاً مورد استفاده صنایع نمی‌باشند.



شکل ۵: نمودار پیشرفت واکنش گوگردزدایی از چدن اشباع از کربن و آلومینیوم محلول با پودر آهک در دمای ۱۳۵۰ درجه سانتی‌گراد [۱۱].

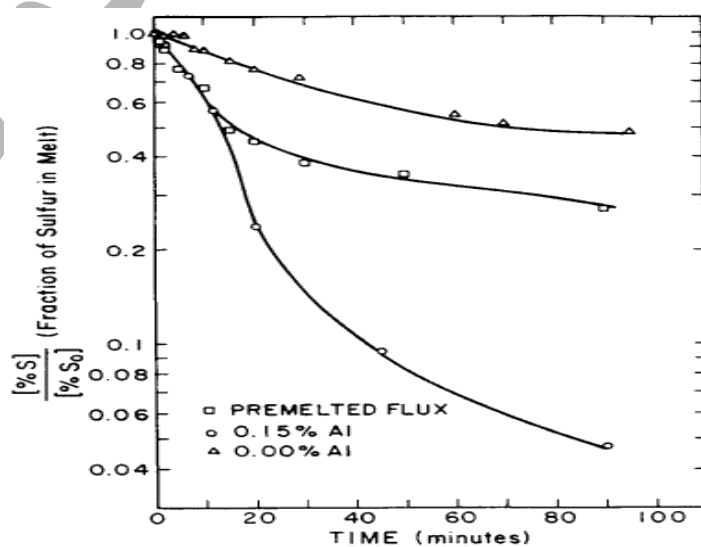
وتین برگر نیز آزمایش‌هایی بر اساس تزریق پودر کاربید کلسیم همراه با گاز حامل نیتروژن انجام داد و نتیجه گرفت که مقدار گوگرد نهایی نسبت به دمش آهک با همین شرایط بسیار پایین‌تر خواهد بود [۵]. لاندرفلد و کاتز [۱۸] گزارش کردند که افزودن ۱۰ درصد CaF_2 به سرباره به عنوان فلاکس باعث افزایش سرعت گوگردزدایی می‌شود. فروهان [۱۱] نیز با انجام آزمایش گوگردزدایی توسط سرباره مصنوعی آهک همراه با کلسیم فلورید نتیجه گرفت که در ۱۰ درصد CaF_2 در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد بهترین عملکرد را دارد (شکل ۶).



شکل ۶: نمودار پیشرفت واکنش گوگردزایی از چدن اشباع از کربن و ۰/۵ درصد سیلیسیم محلول با پودر آهک مخلوط با کلسیم فلورید در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی گراد [۱۱].

همچنین وی با بررسی سینتیک گوگردزایی فلاکس کلسیم آلومینات گذاخته شده، گزارش داد که سینتیک مشابه حالتی است که ۰/۱۵ درصد آلومینیوم در مذاب وجود داشته باشد (شکل ۷). اما پس از انجام ۶۰ درصدی فرآیند، سینتیک به دلیل تغییر ترکیب فلاکس مذکور و افزایش نقطه ذوب آن به دلیل اکسید شدن سیلیسیم و ورود به آن، کند

شد [۱۱].



شکل ۷: مقایسه نمودار پیشرفت واکنش گوگردزدایی از چدن اشباع از کربن و ۰/۵ درصد سیلیسیم توسط پودر آهک و فلاکس گذاخته کلسیم آلومینات و نیز نمونه دارای آلومینیوم محلول توسط پودر آهک در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی گراد.

وی به منظور اثبات کنترل کنندگی سطح تماس و نوع فاز تشکیل شده آزمایشی جهت گوگردزدایی از چدن حاوی زیرکونیوم انجام داد. زیرکونیوم عنصری فعال تر از آلومینیوم بوده و اکسیژن محلول را نسبت به آن به میزان بیشتری کاهش می دهد. اما نتیجه ای که حاصل شد آن بود که سرعت از حالتی که آلومینیوم در مذاب باشد پایین تر است. چرا که ترکیبی که پس از واکنش تشکیل می شود نقطه ذوب بالاتری داشته و لذا سطح تماس واکنش از نوع جامد خواهد بود [۱۱]. در حالتی که آهک با فلاکس هایی ترکیب شود، اکتیویته آن کاهش می یابد. به همین منظور اگر آهک تنها منشأ اکسیژن در نظر گرفته شود، پارامتر ظرفیت سولفیدی سرباره به صورت زیر تعریف می شود [۵۴]:

$$C_s = K' \times \frac{\gamma_{CaO} \times (\%CaO)}{\gamma_{CaS}}$$

به طوری که γ ضریب اکتیویته و K' ثابت تعادل واکنش با فرض برابر بودن اکتیویته گوگرد محلول در آهن با درصد وزنی آن می باشد. نتیجه آن که ظرفیت سولفیدی سرباره تابع اکتیویته آهک، معکوس ضریب اکتیویته سولفید کلسیم و ثابت تعادل واکنش می باشد.

اخیراً با توسعه میکروسکوپ های الکترونی، پژوهشگران به بررسی سطوح واکنش پرداخته اند. مثلاً سونگی و دانگ [۱۹] با شناورسازی توده ای از آهک در مذاب چدن حاوی سیلیسیم و نیز مذاب حاوی آلومینیوم در درصدهای مختلف گوگرد محلول و بررسی سطح واکنش توسط SEM-EDS به نتایجی نظیر سرعت نفوذ بالاتر گوگرد در نمونه آلومینیوم دار دست یافته اند.

با توسعه شبیه سازی رایانه ای افرادی هم چون پیتس و همکارانش فرآیند گوگردزدایی با سرباره بازی در LF را مطالعه کرده اند. او پیش بینی کرد که لایه منسجم سرباره، سرعت دمش بالاتر و چشم سرباره (محل خروج گاز دمش در سرباره) باریک تر باعث افزایش سرعت فرآیند خواهند شد [۹].

۳-۲- گوگردزدایی با سدیم

سدیم به صورت کربنات (خاکستر سودا)، هیدروکسید (سود سوزآور) و اکسید سدیم جهت گوگردزدایی استفاده می‌شود. سرباره حاوی اکسید سدیم، آهک، آلومینا و سیلیس به‌منظور گوگردزدایی توسط یانگ چویی و همکارانش [۸] مورد مطالعه قرار گرفت. او گزارش کرد که سرعت واکنش با افزایش Na_2O ، بازیسته و دما و کاهش Al_2O_3 افزایش می‌یابد. البته سدیم در دماهای بالا تبخیر شده و لذا افزایش دما از حدی به بعد خود باعث کاهش سرعت خواهد شد.

لازم به ذکر است که اکسید سدیم برای محیط زیست زیان‌بار بوده و لذا استفاده از این ماده در فرآیند بایستی با تمهیداتی همراه باشد. سیلیکات سدیم نیز خوردگی نسوز را تشدید می‌کند و این نیز بایستی مد نظر قرار گیرد [۸].

۳-۳- گوگردزدایی با منیزیم

منیزیم میل ترکیبی بالایی با گوگرد دارد و می‌توان فولاد دارای گوگرد کمتر از ۱۰ ppm را با آن راحت‌تر از سایر گوگرد زداها تولید کرد [۵]. دمای تبخیر منیزیم حدود ۱۱۰۷ درجه سانتی‌گراد است؛ لذا در شرایط فولادسازی به صورت بخار در می‌آید [۲۰-۲۴]. جهت واکنش منیزیم با گوگرد محلول در چدن مذاب یا فولاد، منیزیم بایستی در مذاب حل شود [۲۰ و ۲۱]. به محض تماس منیزیم با مذاب، این فلز به صورت بخار در می‌آید [۲۴]. مقاله‌های بسیاری تحت عنوان گوگردزدایی با بخار منیزیم تألیف شده‌اند. منیزیم از روش‌های تزریق وایر، منیزیم-کک، نمک با پوشش منیزیم، منیزیم-آهک و بخار منیزیم تحت فرآیند قرار می‌گیرد. آبرونز و همکارانش [۲۳] نشان دادند که واکنش منیزیم با گوگرد در مرز حباب‌های گازی منیزیم اتفاق می‌افتد. در سال‌های بعد وی گزارش کرد که در صورت وجود آخال‌های اکسیدی معلق در مذاب، این واکنش در سطح آن‌ها اتفاق افتاده و سولفید منیزیم بر روی آخال‌ها رسوب می‌کند.

مطالعاتی در زمینه گوگردزدایی با مخلوط منیزیم-آهک نیز صورت گرفته است. لیندرستورم و همکارانش [۲۲] با تزریق منیزیم همراه با پودر آهک و کوئچ سریع بوته حاوی مذاب در لحظات معین و بررسی‌های SEM-EDX از سطح

واکنش، گزارش کردند که جوانه‌زنی سولفید منیزیم در حالت بدون آهک بر روی پوسته اکسیدی موجود روی منیزیم اتفاق می‌افتد. در حالت منیزیم همراه با آهک نیز این جوانه‌زنی روی ذرات آهک اتفاق می‌افتد. همچنین بخار منیزیم باعث پراکنده شدن ذرات آهک در مذاب شده و جلوی آگلومره شدن آن‌ها را می‌گیرد. از این بابت گوگردزایی مؤثرتری با آهک نیز اتفاق می‌افتد و هزینه‌ها کاهش می‌یابد. با مقایسه نتایج، وی گزارش داد که مناسب‌ترین ترکیب ۲۰-۳۰٪ منیزیم و ۷۰-۸۰٪ آهک می‌باشد.

منیزیم فلزی گران بهاست. به‌منظور کاهش هزینه‌های فرآیند، تحقیقاتی بر روی گوگردزایی با منیزیم توسط احیاء در محل منیزیا توسط کربن و درصدی آلومینیوم نیز انجام شده است. جیان یانگ و همکارانش [۲۰ و ۲۱] با غوطه‌ورسازی لوله‌هایی حاوی تکه‌های کلوخه‌ای MgO-C و MgO-Al در مذاب همراه با دمش گاز آرگون، منیزیم را در محل احیا نموده و عمل گوگردزایی را با آن انجام داده‌اند. وی ذکر نموده که افزایش دما باعث بازگشت واکنش گوگردزایی می‌گردد؛ چراکه گوگردزایی با بخار منیزیم واکنشی گرماده بوده و با افزایش دما واکنش به سمت چپ باز می‌گردد. در نتیجه بخار واکنش نکرده از سطح مذاب خارج می‌شود و بازده فرآیند کاهش می‌یابد. همچنین وجود گوگرد اولیه بیشتر باعث واکنش دادن مقادیر بیشتری از بخار منیزیم موجود در حباب‌ها با گوگرد شده و بازده مواد افزایش می‌یابد. وی مزیت‌های این روش را نسبت به استفاده از منیزیم فلزی بازده مواد بالاتر، قیمت ارزان‌تر، کنترل فرآیند آسان‌تر ضمن امکان کاهش گوگرد تا زیر ۱۰ ppm ذکر کرده است.

۴- جمع‌بندی

کلسیم قوی‌ترین گوگرد زدا از نظر ترمودینامیکی و میل ترکیبی با گوگرد می‌باشد. البته استفاده از آن به صورت فلزی و آمیزان شده قیمت بالایی داشته و هزینه‌ها را بالا می‌برد. آهک منشأ ارزان قیمت کلسیم و در دسترس‌ترین عامل برای استفاده در فرآیند گوگردزایی از چدن خام اشباع با کربن و یا فولاد می‌باشد. هر چند در چدن خام به دلیل محیط شدیداً

احیای محدودیتی از نظر ترمودینامیکی برای کاهش گوگرد توسط آهک وجود ندارد اما طبق گزارش‌ها استفاده از آن به صورت خالص برای این فرآیند زمان‌بر می‌باشد. محدود کننده سرعت در این فرآیند، نفوذ گوگرد در فصل مشترک واکنش جامد- مذاب است. برای تسریع نفوذ بایستی واکنش در فصل مشترک مذاب- مذاب انجام شود. در این رابطه تشکیل فازهای دیرگداز کلسیم سیلیکات و کلسیم سولفید مشکل‌ساز بوده و بایستی با تغییر ترکیب فازهای زود ذوب شرایط نفوذ تسهیل گردد.

افزودن آلومینیوم به مذاب چدن به میزان ۰/۱ تا ۰/۳ درصد اثر مهمی در تعادل ترمودینامیکی فرآیند تزریق پودر آهک ندارد؛ چرا که چدن اشباع از کربن و دارای مقادیر سیلیسیم و منگنز حد حلالیت اکسیژن پایینی دارد. اما از نظر سینتیکی با ممانعت از اکسیداسیون سیلیسیم و تشکیل ترکیبات کلسیم آلومینات با نقطه ذوب پایین در سطح ذرات پودر، باعث تبدیل شدن واکنش از نوع جامد به مذاب می‌شود. البته افزودن آلومینیوم به پودر آهک مؤثر نیست؛ چرا که افزایش درصد آلومینا به صورت موضعی باعث تشکیل سایر ترکیبات کلسیم آلومیناتی دیرگداز می‌شود.

افزودن فلاکس به پودر آهک یا استفاده از کلسیم آلومینات زود ذوب به عنوان گوگرد زدا نیز سرعت را تا حد زیادی افزایش داده و هزینه‌ها را از حیث نیاز به آلومینیوم کاهش می‌دهد. هر چند با اکسید شدن سیلیسیم و افزایش نقطه ذوب پودر، واکنش پس از مدتی کند می‌شود. نتایج شبیه‌سازی نشان داده‌اند که ضمن عملیات در LF هر چه چشم سرباره باریک‌تر باشد، سرعت گوگردزدایی افزایش می‌یابد.

از سود، خاکستر سودا و اکسید سدیم نیز می‌توان به عنوان گوگرد زدا استفاده کرد. هر چند احتمال تبخیر آن‌ها از نظر اپراتوری و محیط زیست مشکل‌ساز است. اگر به سرباره آهکی درصدی از اکسید سدیم اضافه شود سرعت واکنش افزایش می‌یابد.

منیزیم نیز یک گوگرد زدای قوی محسوب می‌شود و رسیدن به گوگرد کمتر از ۱۰ ppm با آن امکان‌پذیر است. هر چند با تبخیر آن عملاً واکنش مذاب با بخار منیزیم مطرح شده که نتیجه آن خروج مقداری از منیزیم و واکنش نکرده از سطح و کاهش بازده فرآیند می‌باشد. استفاده از تکه‌های اکسید منیزیم همراه با کربن و آلومینیوم و احیاء آن در محل و تولید

بخار منیزیم مورد مطالعه پژوهشگران قرار گرفته و نتایج خوبی به دست آمده است که در صورت جایگزینی با منیزیم فلزی هزینه‌های تولید کاهش چشم‌گیری خواهند یافت.

مراجع

- [1] W.Lou, X.Wang, Z.Liu, S.Luo, M.Zhu, "Numerical Simulation of Desulfurization Behavior in Ladle whit Bottom Powder Injection", ISIJ International, 2018.
- [2] J.H.Shin, J.H.Park, "Formation Mechanism of Oxide-Sulfide Complex Inclusions in High-Sulfur-Containing Steel Melts", Metall. Mater. Trans. B, 2017.
- [3] F.Patsiogiannis, U.B.Pal, R.S.Bogan, " Kinetic Studies on the Desulfurization of Aluminum Killed Low Carbon Steel Using Synthetic Fluxes", Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 33, No. 4, pp. 305-312, 1994.
- [4] A.Ghosh, "Secondary Steelmaking", CRC Press, 2001.
- [5] سعیدی، علی، تولید آهن، کتاب، جهاد دانشگاهی دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۸۵.
- [6] D.Roy, P.C.Pistorius, R.J.Fruehan, "Effect of Silicon on the Desulfurization of Al-Killed Steel", Metall. Mater. Trans. B, 2013.
- [7] P.K.Iwamasa, R.J.Fruehan, "Effect of FeO in the Slag and Silicon in the Metal on the Desulfurization of Hot Metal", Metall. Mater. Trans. B, 1995.
- [8] J.Y.Choi, D.J.kim, H.G.Lee, "Reaction kinetic of Desulfurization of Molten Pig Iron Using CaO-Sio₂-Al₂O₃-Na₂O Slag System", ISIJ International, Vol. 41, No. 3, pp. 216-224, 2001.
- [9] Q.Cao, A.Pitts, L.Nastac, "Numerical Modelling of Fluid Flow and Desulfurization Kinetics in an Argon-Stirred Ladle Furnace", Ironmaking & Steelmaking, 2016.
- [10] A.M.Zborshchik, S.V.Kuberskii, G.Ya.Dovgalyuk, k.V.Vinnik: ISSN 0967-0912, Steel in Trans, Vol. 41, No. 9, pp. 741-744, 2011.
- [11] J.C.Niedringhaus, R.J.Fruehan, "Reaction Mechanism for the CaO-Al and CaO-CaF₂ Desulfurization of Carbon-Saturated Iron", Metall. Mater. Trans. B, 1987.
- [12] R.J.Fruehan: Metall. Trans. B, Vol. 9B, pp. 287-92, 1978.
- [13] T. Mitsuo, T. Shoi, Y. Ono, H. Mori, and T. Kai: Transactions of the Japanese Institute of Metals, Vol. 23, No. 12, pp.768-779, 1982.
- [14] E. Oktay and R. J. Fruehan: Masters Thesis, Carnegie-Mellon University, Dec. 1985.
- [15] R.C.Devries, E.F.Osborn, "Phase Equilibria in High-Alumina Part of the System CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂", American Ceramic Society, 1957.

- [16] G.Eriksson, A.D.Pelton, "Critical Evaluation Optimization of the Themodynamic Properties and Phase Diagrams of the CaO-Al₂O₃, Al₂O₃-SiO₂ and CaO-Al₂O₃-SiO₂ System", Metall. Trans. B, 1992.
- [17] J.M.Coudure, G.A.Irons, "the Effect of Calcium Carbide Particle Size Distribution on the Kinetics of Hot Metal", ISIJ International, Vol. 34, No. 2, pp. 155-163, 1994.
- [18] C. F. Landerfeld and S. Katz: Proceedings of the 5th International Iron and Steel Congress, PTD Conference, Washington, DC, 1986, p. 429.
- [19] S.Lee, D.J.Min, "a Study on the Formation mechanism of the Interfacial Layer Between Solid CaO and Molten Iron Alloys", Metals and Materials International, 2018.
- [20] J.Yang, S.Ozaki, R.Kakimoto, K.Okumura, M.Kuwabara, M.Sano, "Desulfurization of Molten Iron with Magnesium Vapor Produced In-Situ by Carbothermic Reduction", ISIJ International, Vol. 41, No. 9, pp. 945-954, 2001.
- [21] J.Yang, K.Okumura, M.Kuwabara, M.Sano, "Behavior of Magnesium in the Desulfurization Process of Molten Iron with Magnesium Vapor Produced In-Situ by Aluminothermic Reduction", ISIJ International, Vol. 42, No. 7, pp. 685-693, 2002.
- [22] D.Lindstrom, P.Nortier, D.Sichen, "Functions of Mg and Mg-CaO Mixtures in Hot Metal Desulfurization", Steel Research int., 2013.
- [23] G.A.Irons, R.I.L.Guthrie, "the Kinetics of Molten Iron Desulfurization Using Magnesium Vapor", Metall. Trans. B, 1981.
- [24] H.J.Visser, R.Boom, "Advanced process Modelling of Hot Metal Desulfurization by Injection of Mg and CaO", ISIJ International, Vol. 46, No. 12, pp. 1771-1777, 2006.

"جهت مطالعه مقالات جدید در زمینه صنعت آهن و فولاد و آشنایی با فناوری های نوین صنعت فولاد، به سایت پژوهشکده فولاد مراجعه نمایید."

031-33913921
031-33912588

SteelResearchCenter
SRC.iut.ac.ir

دانشگاه صنعتی اصفهان
SRC@of.iut.ac.ir