



شماره چهل و نهم، نهم و سیفندماه
سال ۱۳۹۷

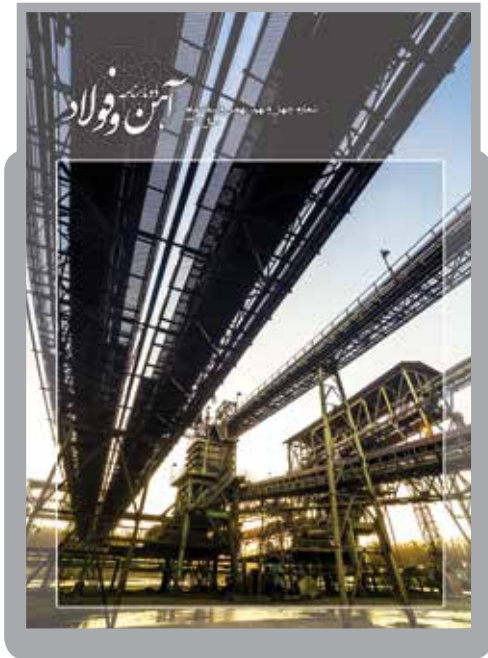




مجمع
فولاد
مبارکه
۹۰۶



دوماهنامه آهن و فولاد
شماره چهل و نهم، بهمن و اسفند ماه
سال ۱۳۹۷



فهرست

آشنایی با تکنولوژی DRIPax



۲ گردآوری: تحقیق و توسعه شرکت فولادمبارکه

فولادسازی با روش Simetal EAF Quantum



۴ گردآوری: تحقیق و توسعه شرکت فولادمبارکه

استفاده از نرم افزار AUTOSLAG برای بهبود پفکی شدن سر باره



۵ گردآوری: تحقیق و توسعه شرکت فولادمبارکه

مروری بر مشخصه‌های ریزساختاری، مقاومت به خوردگی و خواص مکانیکی پوشش‌های گالوالوم



۶ فاطمه بانسی، دکتر مهدی علی‌زاده، دکتر فخرالدین اشرفی‌زاده

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



۲۶ محسن حسن‌زاده، دانشجوی مهندسی مواد دانشگاه صنعتی اصفهان

راهنمای تهیه و تدوین مقالات دوماهنامه آهن و فولاد



۶۴

صاحب امتیاز: شرکت فولاد مبارکه اصفهان
مدیر مسئول: در حال تغییر
سر دبیر علمی: مسعود هراتیان

سر دبیر اجرایی: رسول مهماندوست
دبیر اجرایی: سجاد امیری فارسانی

هیات تحریریه:

شهرام عباسی

محمد ناظمی هرندی

طهمورث جوانبخت

غلامرضا طاهری

مسعود هراتیان

علی مالکی

ابوذر طاهری زاده

نشانی:

اصفهان، شرکت فولاد مبارکه اصفهان

تلفن: ۰۳۱-۵۲۷۳۳۴۵۰

دورنگار: ۰۳۱-۵۲۷۳۳۷۸۰

آدرس اینترنتی:

<http://ironandsteel.msc.ir>

نشریه در حکم و اصلاح مطالب ارسالی آزاد است.

مقالات ارسالی برگشت داده نخواهد شد.

مسئولیت مطالب به عهده نویسنده آن است.

اصل تصاویر و عکس‌ها با کیفیت مطلوب ارسال گردد.

نقل مطالب با ذکر مأخذ بلامانع است.

شمارگان: ۳۰۰۰ جلد

قیمت: ۳۰۰۰ تومان

طرح جلد و صفحه آرایی: گرافیک نقطه

۰۹۱۳۳۰۰۸۱۹۳

چاپ: آرمان نو



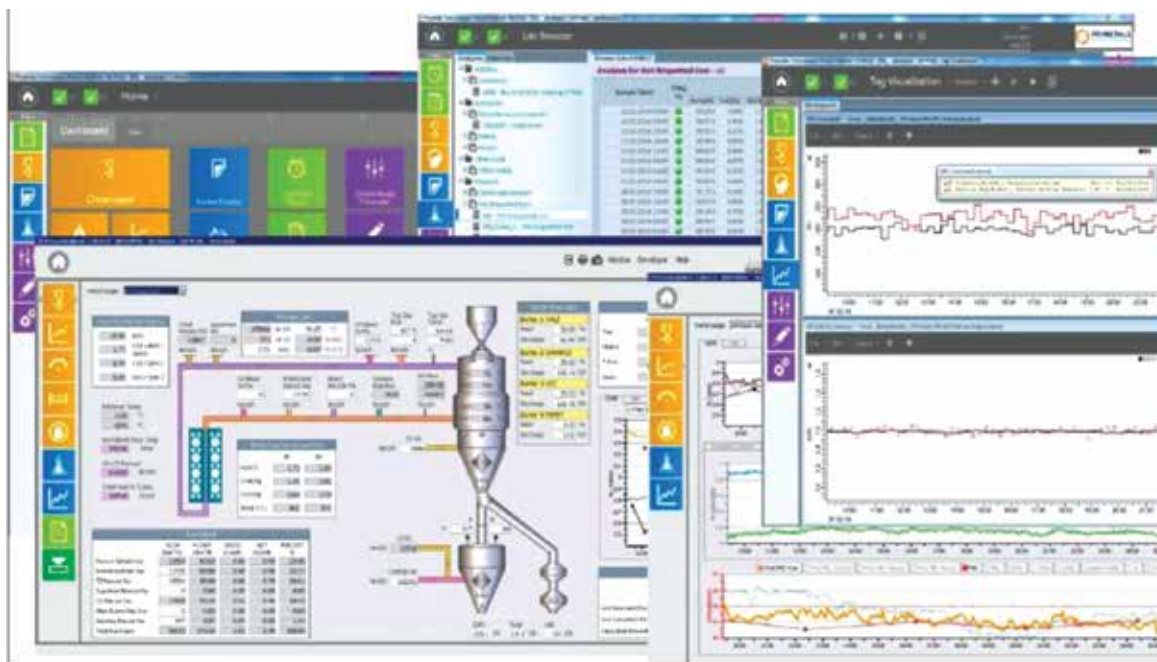
(گردآوری: تحقیق و توسعه)

انتقال (Transition Zone) و پس از آن از منطقه خنک‌کاری (Cooling Zone) عبور می‌کند تا بتواند از راکتور خارج شده و جهت انجام آنالیز نمونه‌برداری شود. به دلیل زمان تلف شده در این مراحل فرایندی، اپراتور عملاً زمانی از نتایج آنالیز مطلع می‌شود که ساعت‌ها از مرحله دشارژ محصول گذشته است. DRIPax با بهره‌گیری از اطلاعات و داده‌های فرایندی، آنالیز محصولات نمونه‌برداری شده قبلی، ورودی‌های اپراتور و بکارگیری مدل‌های تحلیل روند (Trend Analysis) کیفیت محصول نهایی را پیش‌بینی می‌نماید. این امر بهره‌بردار را قادر می‌سازد کنترل بهتری روی پایداری کیفیت محصول و همسان‌سازی آن داشته باشد. همچنین با وجود این سیستم مشکلات فرایندی پیش از وقوع تشخیص داده شده و نسبت به رفع آن‌ها اقدام می‌شود. بدین ترتیب علاوه بر بهبود بازدهی فرایند، همیشه مشخصات کیفی محصول نهایی در محدوده مورد نظر واقع می‌شوند

به طور کلی DRIPax را می‌توان به عنوان سیستم یکپارچه بهینه‌سازی فرایند Midrex تعریف کرد که به صورت مشترک توسط Midrex Technologies و Primetals Technologies طراحی و به بازار معرفی شده است. این سیستم علاوه بر کنترل و ارزیابی وضعیت فرایند تولید، میزان کربن و متالیزاسیون محصول نهایی را نیز پیش‌بینی می‌کند. DRIPax یک مدل‌سازی صرف از فرایند تولید آهن اسفنجی نیست. این سیستم علاوه بر ارائه مدل‌هایی جهت پیش‌بینی کیفیت محصول نهایی، از تکنولوژی شبکه عصبی برای کنترل پارامترهای تولید و اتوماسیون فرایند استفاده می‌کند. در DRIPax از یک طراحی مدولار برای پیش‌بینی میزان کربن و متالیزاسیون استفاده می‌شود که در نهایت منجر به کاهش محصول نامنطبق (Off-Spec) می‌گردد.

در یک مدول احیای Midrex زمان ماند مواد در منطقه احیا به نرخ تولید و دانسیته بالک مواد مرتبط است. پس از اتمام فرایند احیا، آهن اسفنجی ابتدا از منطقه





هم در کارخانجات تازه تأسیس مورد استفاده قرار گیرد و به راحتی با شرایط و آرایش خط تولید تطبیق پیدا کند. از جمله کارخانجاتی که از این تکنولوژی جدید در بهبود فرایند تولید آهن اسفنجی استفاده کرده‌اند می‌توان به Qatar Steel و Voestalpine Texas Midrex Plant اشاره نمود.

منبع:

- Direct from Midrex, 2 Quarter 2016

سیستم DRIPax همچنین یک میانجی (interface) ارتباطی با سیستم مدیریت اطلاعات آزمایشگاهی فراهم کرده است. این ارتباط باعث می‌شود کلیه اطلاعات مربوط به آنالیز محصول بصورت لحظه‌ای و آنلاین در اختیار DRIPax قرار گیرد و در صورت معقول بودن نتایج، بلافاصله در محاسبات مدل از آن استفاده شود. این اطلاعات همچنین از طریق یک HMI (Human Machine Interface) نمایش داده شده و در صورت نیاز قابلیت ضمیمه شدن به گزارش‌های تولید را نیز دارد. این سیستم می‌تواند هم در کارخانجات Midrex موجود و

مسیرهای مناسب برای عبور گازهای خروجی، شرایط انتقال حرارت مطلوبی برقرار خواهد بود. استفاده از یک حمام بزرگ مذاب (Flat Bath) منجر به افزایش راندمان عملیات ذوب می‌گردد. همچنین به منظور همگن‌سازی مذاب و ایجاد شرایط انتقال حرارت بهتر بین مذاب و قراضه، از یک همزن در بخش تحتانی محفظه کوره استفاده می‌شود. فرایند هم زدن عمدتاً از طریق دمش گاز نیتروژن یا آرگون صورت می‌پذیرد. طراحی پوسته محفظه کوره نیز به شکلی است که امکان تخلیه مذاب بدون سرباره را فراهم می‌سازد. مجموعه این عوامل امکان شارژ، تخلیه مذاب و بستن دریچه تخلیه را بدون نیاز به توقف فرایند و قطع جریان برق ممکن می‌سازد که منجر به کاهش زمان tap to tap و افزایش بهره‌وری می‌گردد. در تکنولوژی Quantum سیستم فرآوری گازهای خروجی پیش‌بینی شده است. در این سیستم میزان نشت گاز به بیرون بسیار ناچیز است و از هود و جریان مکش مناسبی برخوردار است. بنابراین تأسیسات غبارگیر با ظرفیت نه چندان بالا قابل استفاده خواهد بود.

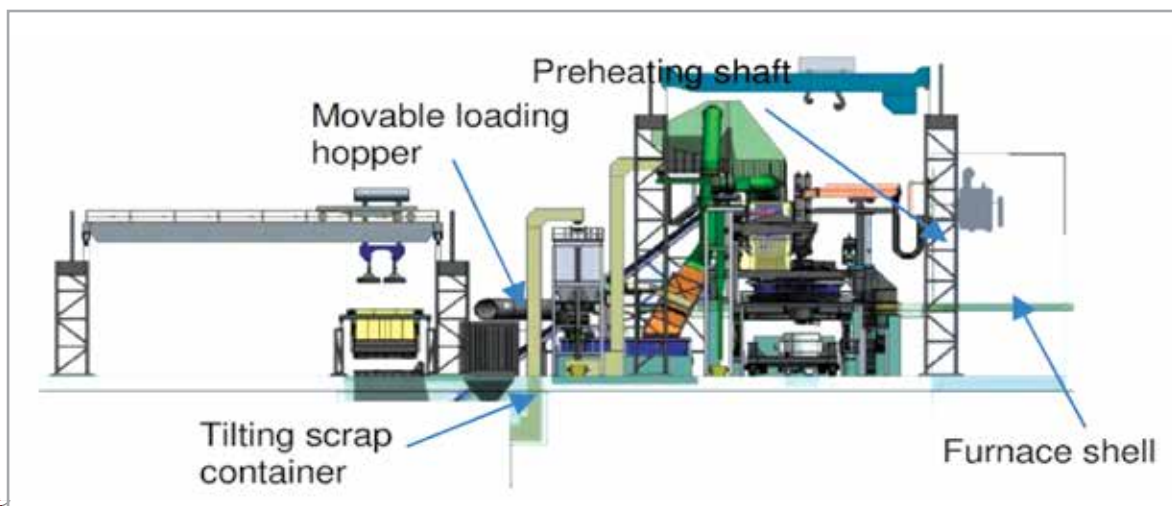
منبع:

www.primetals.com

امروزه تولید فولاد با چالش‌هایی همچون نیاز به بازدهی بالای فرایند، کاهش هزینه‌ها و محدودیت‌های زیست محیطی روبرو است. با بیش از ۴۰ سال تجربه در فولادسازی الکتریکی، شرکت Siemens VAI با توسعه مفهوم جدیدی در این عرصه به نام EAF Quantum توانسته است بر این مشکلات فائق آید. ویژگی‌های کلیدی این تکنولوژی را می‌توان به صورت زیر برشمرد:

- شارژ قراضه توسط سیستم الواتور
- عملیات پیش گرمایش قراضه با طرحی متفاوت
- عملیات Flat Bath
- تخلیه مذاب بدون سرباره
- سیستم پیشرفته حذف دود

در این روش قراضه‌ها بدون نیاز به جرثقیل و سبد، تنها از طریق یک مگنت یا چنگک (Grab) ابتدا وارد شوت مستقر در بالای الواتور شده و پس از آن از طریق الواتور به سمت کوره حمل می‌شوند. بازیافت حرارتی با راندمان بالا در مرحله پیش گرمایش قراضه‌ها دلیل اصلی مصرف پایین انرژی (۲۸۰ kWh/t) در این فرایند است. شکل دوزنقه‌ای محفظه (shaft) و مجهز بودن آن به یک سیستم نگهدارنده (retainer) منجر به توزیع یکنواخت و متناسب قراضه‌ها می‌شود که این امر از چسبیدن و بلوکه شدن قراضه‌ها درون محفظه جلوگیری می‌کند. همچنین در اثر ایجاد



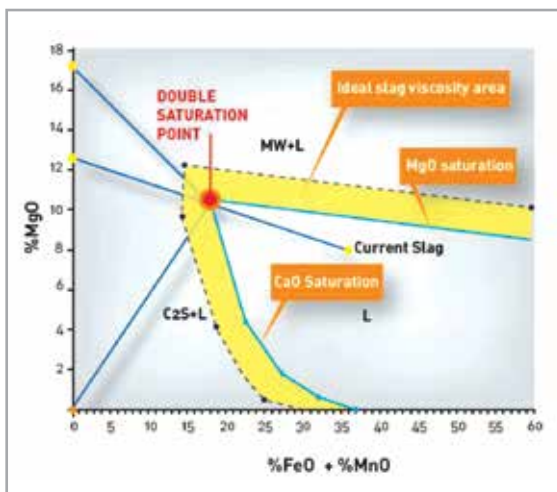
کیفیت، دوام و پایداری پفکی شدن، این موضوع همواره جزء چالش‌های اصلی فولادسازان بوده است. تحقیقات متعدد نشان داده است که بهترین سرباره با بهترین خواص پفکی شدن باید با ترکیبات CaO و MgO اشباع شده باشد. لازم به ذکر است وجود دو ترکیب شیمیایی یاد شده در سرباره برای کاهش تخریب شیمیایی نسوزهای کوره قوس الکتریکی نیز الزامی است. پفکی شدن مناسب باعث کاهش میزان FeO در سرباره شده و در نتیجه از افزودن MgO اضافه برای محافظت از لایه‌های نسوز کوره جلوگیری می‌نماید. برای تعیین سطوح اشباع CaO و MgO، از سیستم‌های سرباره‌ای CaO-MgO-SiO₂-FeO و CaO-MgO-FeO به همراه میزان حلالیت MgO به عنوان تابعی از داده‌های خواص قلیایی سرباره استفاده می‌شود. به منظور تجمیع و بیان این ارتباطات فازی به صورت تابعی از میزان MgO و FeO+MnO از نمودارهای ISD استفاده می‌شود.

منبع:

www.more-oxy.com

شرکت MORE نرم افزار ویژه‌ای توسعه داده است که می‌تواند به طور اتوماتیک برای هر ترکیب مشخصی از سرباره کوره‌های قوس الکتریکی، نمودار کمک ISD (Isothermal Stability Diagram) آن را محاسبه نماید. با کمک ISD می‌توان شرایط را برای بهینه کردن پفکی شدن (foaming) سرباره کوره محقق نمود. در واقع بر اساس آنالیز شیمیایی سرباره، همچنین خواص قلیایی و مقدار FeO مورد نظر، AUTOSLAG مقدار صحیح ماده فلاکس مورد نیاز برای اضافه کردن به مذاب در فرایند ذوب را پیشنهاد می‌دهد.

در فولادسازی مدرن پفکی شدن خوب در سرباره کوره‌های قوس الکتریکی و حفظ آن تا پایان عملیات ذوب از اهمیت بالایی برخوردار است. دلایل این امر کاهش هدر رفت انرژی حرارتی از طریق پوسته کوره، کاهش مصرف الکتروود، حفاظت از پنل‌های نسوز دیواره جانبی و همچنین محافظت از متریال سقف کوره در برابر قوس الکتریکی است. واقعیت این است که به دلیل نقش پارامترهای متعددی نظیر خواص قلیایی سرباره، ویسکوزیته، میزان ذرات فاز دوم معلق در سرباره، دما و همچنین تنش سطحی سرباره در



مروری بر مشخصه‌های ریز ساختاری، مقاومت به خوردگی و خواص مکانیکی پوشش‌های گالوالوم

فاطمه بانسی، دکتر مهدی علی‌زاده،
دکتر فخرالدین اشرفی‌زاده
^۱ دانشگاه صنعتی اصفهان

چکیده

به گالوانیزه برتری دارد و استفاده از آن در برخی کاربردها ترجیح داده می‌شود. حضور دو عنصر مقاوم به خوردگی روی و آلومینیوم در آلیاژ گالوالوم سبب شده است که این پوشش به‌عنوان برترین پوشش مقاوم به خوردگی برای ورق‌های فولادی مطرح باشد. در گزارش حاضر، در ابتدا پوشش‌های بر پایه روی به‌طور کلی معرفی گردیده‌اند و سپس مکانیزم تشکیل هر پوشش مورد بررسی قرار داده شده است. پس از ذکر موارد تأثیرگذار بر حمام پوشش‌دهی و در نتیجه کیفیت پوشش، خواص و کاربرد این نوع پوشش‌ها مورد مقایسه و ارزیابی قرار داده شدند.

در این مقاله مروری، کیفیت مذاب مورد استفاده در پوشش‌های ساده و آلیاژی روی، با تأکید بر پوشش آلومینیوم-روی، مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفته‌اند. حمام گالوالوم با ترکیب ۵۵٪ Al-Zn-Si و دمای 600°C و حمام گالوانیزه ساده با ترکیب ۱۰٪ Zn و دمای 450°C طی فرایند غوطه‌وری به‌طور پیوسته بر ورق فولاد کربنی به‌عنوان پوشش اعمال می‌گردند. گالوالوم به‌دلیل داشتن ویژگی‌هایی نظیر دوام بالا و مقاومت در برابر خوردگی، زیبایی ظاهری با اسپنکل‌های ریز، مقاومت در برابر دما و انعکاس حرارت به‌دلیل حضور آلومینیوم، سطح محافظ بدون نیاز به کرومات، عدم تغییر رنگ در دمای بالا و حین جوشکاری و نیز سبک بودن، نسبت

کلمات کلیدی: گالوالوم، گالوانیزه، غوطه‌وری داغ، اسپنکل.





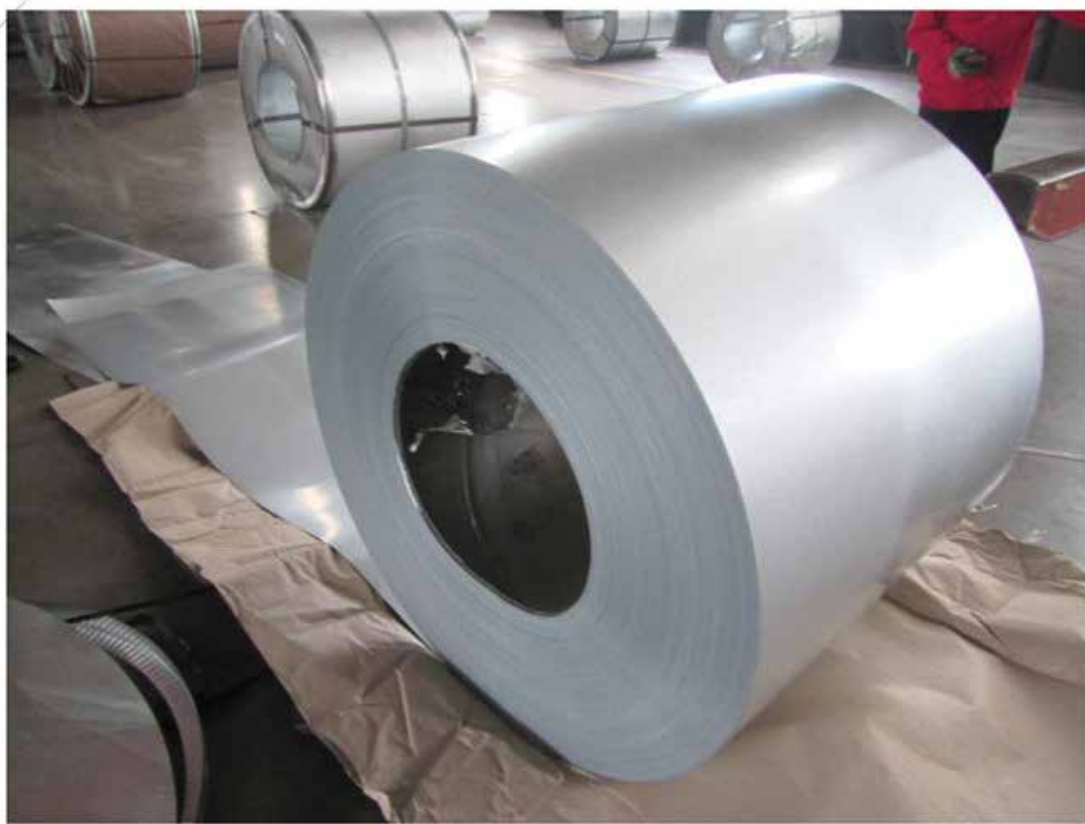
۱- مقدمه

ترشوندگی زیرلایه جامد توسط آلیاژ مذاب، حل شدن فولاد در مذاب، تشکیل لایه بین فلزی Al-Zn-Fe روی زیرلایه، انجماد آلیاژ Al-Zn پوشش. انجماد آلیاژ پوشش با سرد شدن نوار در هوا و از سطح آزاد نوار شروع می‌شود و به سمت داخل پیش می‌رود.

اگرچه گالوانیزه معمولی برای بسیاری از مصارف مناسب است، برای برخی کاربردهای مهندسی، پوشش‌های جدیدتری از این خانواده عرضه شده است که در آن‌ها با اصلاح ترکیب شیمیایی و یا عملیات حرارتی به خواص بهتری دست یافته‌اند. ورق‌های گالوانیل، گالفان و گالوالوم^۱ نیز خانواده‌ای از محصولات فولادی با پوشش فلزی را تشکیل می‌دهند. ورق گالوانیل که از آنیل کردن گالوانیزه به دست می‌آید، دارای سطحی مات با سختی بالاتر است و قابلیت رنگ‌پذیری خوبی دارد. از سوی دیگر، پوشش گالفان که با اضافه کردن پنج درصد آلومینیوم به روی حاصل می‌شود، مقاومت خوردگی بالاتری را تجربه می‌کند. در روند توسعه پوشش‌های فلزی، با توجه به خصوصیات مطلوب فلز آلومینیوم در محیط خورنده، پوشش گالوالوم با ترکیبی حدود پنجاه و پنج درصد آلومینیوم معرفی شده است که با ضخامتی کمتر حفاظت طولانی‌تری را تضمین می‌نمایند. علاوه بر آن، سطحی براق‌تر با اسپنگل‌های ریز، انعکاس

خواص مطلوب ورق‌های فولادی نظیر استحکام، شکل‌پذیری، قابلیت جوشکاری، قیمت و تنوع محصولات موجب شده است که جایگاهی بی‌رقیب در لوازم خانگی و تجهیزات صنعتی بیابند. از سوی دیگر، موضوع واکنش محیط با آهن که منجر به زنگ زدن یا در حالت کلی‌تر خوردگی فلز می‌شود، حفاظت آلیاژهای آهنی را در برابر محیط مهاجم ضروری می‌سازد. عدم حفاظت مناسب موجب می‌شود، ابتدا سطح قطعات و سپس قسمت‌های درونی آن‌ها بر اثر خوردگی آسیب دیده و این تخریب منجر به کاهش عمر مؤثر قطعه شود. بنابراین حفاظت ورق‌های فولادی با استفاده از پوششی متناسب با نوع کاربرد و عملکرد آن‌ها ضرورت می‌یابد. ورق گالوانیزه پوششی از فلز روی است که به روش غوطه‌وری داغ^۱ یا آبکاری الکتریکی بر سطح فولاد اعمال می‌شود و علاوه بر تشکیل لایه محافظ، از طریق گالوانیک نیز فولاد را محافظت می‌کند. در فرایند گالوانیزه گرم چندین واکنش شیمیایی اتفاق می‌افتد که منجر به رشد فازهای مختلف بین فلزی در لایه فصل مشترک پوشش می‌شوند و به این ترتیب پوشش‌های چندلایه تشکیل می‌گردد؛ واکنش‌هایی که هنگام ورود ورق فولادی به حمام مذاب رخ می‌دهد، عبارت‌اند از:

1- Hot-Dip
2- Galvalume



از بیش از ۲۰۰ سال پیش بدون تغییر باقی مانده است. هر چند، به دلیل کاربردهای جدید در صنعت اتومبیل و ساختمان، میزان قابل توجهی از تحقیقات جدید در زمینه‌ی فرایند گالوانیزه و نوع جدید پوشش‌های آلیاژی روی انجام شده است. به صورت تجاری، با افزودن آلومینیوم به حمام روی سه نوع مهم از پوشش‌ها، گالوانیزه، گالفان و گالوالوم بدست می‌آید [۱].

۲-۱-۱- پوشش‌های ساده روی

فلز روی با تشکیل فیلم سطحی محافظ متشکل از اکسیدها و کربنات‌ها مقاومت خوردگی خوبی دارد و لذا وقتی روی ورق پوشش داده می‌شود، هم به دلیل حضور لایه‌ای محافظ و هم از طریق گالوانیک فولاد را حفاظت می‌نماید. پوشش‌دهی پیوسته ورق‌های فولادی با یکی از فرایندهای غوطه‌وری داغ یا گالوانیزه الکتریکی (روش الکترولیتی یا سرد) انجام می‌گیرد، در صورتی که برای پوشش‌دهی قطعات مجزا با فلز روی، علاوه بر این روش‌ها از فلزپاشی و فرایندهای دیگر هم می‌توان استفاده کرد. گالوانیزه تولید شده با روش غوطه‌وری داغ در گستره وسیعی از ضخامت‌های ورق و پوشش تولید می‌شود و همین امر موجب کاربرد وسیع این پوشش در لوازم خانگی، صنعت خودرو و سازه‌های مهندسی شده است [۱].

حرارتی بیشتر، مقاومت در برابر گرما و شکل‌پذیری خوبی را به ورق اهدا می‌کند.

در گزارش حاضر به منظور دستیابی به شرایط بهینه فرایندی جهت ایجاد پوشش‌های بر پایه روی، و به ویژه گالوانیزه و گالوالوم، با مشخصات مطلوب، تأثیر عوامل فرایندی پوشش از جمله کیفیت مذاب به لحاظ حضور عناصر ناخواسته، اصلاح سازی مذاب، زمان غوطه‌وری، دمای حمام مذاب و ترکیب شیمیایی حمام بر تشکیل نوع ترکیبات بین‌فلزی در فصل مشترک مورد مطالعه قرار گرفته و خواص کیفی مذاب و پوشش (چسبندگی، ضخامت، مقاومت به خوردگی و خواص تریبولوژی) بررسی می‌شود.

۲-۲- مروری بر مطالب

۲-۱- معرفی پوشش‌های بر پایه روی

پوشش فلزی روی (Zn) را می‌توان به صورت خالص یا آلیاژی بر سطح فولاد اعمال کرد؛ ورق گالوانیزه که بدین ترتیب بدست می‌آید گسترده‌ترین نوع پوشش صنعتی برای مقابله با خوردگی اتمسفری است. تولید پوشش‌های روی و آلیاژی روی، بر روی فولاد یکی از تکنیک‌های فرایندی بسیار مهم مورد استفاده برای حفاظت اجزاء فولادی در معرض محیط‌های خورنده، هستند. از نقطه نظر تکنولوژیکی، قواعد کلی گالوانیزه

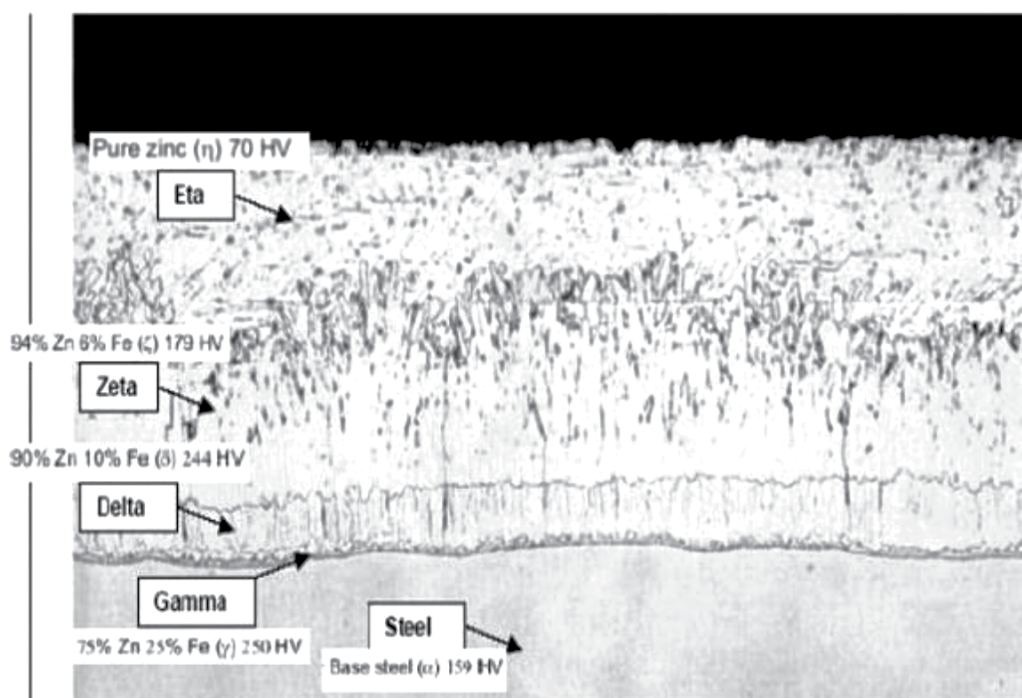
می‌کنند. وقتی بار خمشی افزایش بیشتر می‌یابد، ترک‌ها به داخل لایه زتا پیشرفت می‌کنند و سرانجام به فصل مشترک زتا/آتا می‌رسد. شبیه‌سازی‌ها نشان می‌دهند که ترک‌ها در لایه در فرآیند سرمایش، حرارتی محبوس می‌شوند، و بعد از اعمال بار خمشی، قبل از رسیدن به لایه آتا در زاویه نزدیک ۴۰ درجه ترک‌ها شروع به پیشرفت در لایه زتا می‌کنند. تجزیه و تحلیل‌ها نشان می‌دهند که فاکتور شدت تنش لایه زتا نسبتاً بالاست. نتایج به بهبود مقاومت شکست مواد پوشش گالوانیزه با افزایش ضخامت لایه زتا اشاره می‌کنند [۴]. تحقیقات اثبات کردند که کاهش لایه فاز دلتا مقاومت به ترک لایه‌های پوشش را بهبود می‌دهد. به علاوه، افزایش ضخامت لایه فاز آتا رشد ترک در لایه‌های بین‌فلزی را به تأخیر می‌اندازد [۶]. در حالت کلی، افزایش ضخامت پوشش بر افزایش قابلیت تخریب دلالت دارد، که با چسبندگی کم پوشش و کاهش قابلیت پوشش روی برای بهبود مقاومت خوردگی، مرتبط است [۵]. این طرح‌های مناسب برای ضخامت لایه‌ها با کنترل تغییرات پی‌درپی فرایند، شیمی حمام روی و پروتکل‌های گالوانیزه بدست می‌آید [۶].

۲-۱-۲- پوشش‌های آلیاژی روی

پوشش‌های روی تقریباً خالص که به روش‌های مختلف ایجاد می‌شوند مقاومت مکانیکی و خوردگی قابل قبولی دارند. اما در سال‌های اخیر، پوشش‌های

لایه‌های بین فلزی گالوانیزه گرم به ترتیب از سطح ورق به طرف خارج عبارت‌اند از: لایه گاما ($FeZn_5$) حاوی ۱۸ تا ۳۱٪ آهن، لایه دلتا ($FeZn_{13}$) حاوی ۸ تا ۱۳٪ آهن، لایه زتا ($FeZn_{17}$) حاوی ۶ تا ۷٪ آهن و لایه خارجی آتا که تقریباً روی خالص با حدود ۰/۰۴٪ آهن محلول در آن است (شکل ۱). لایه گاما که در تماس با سطح ورق است و درصد آهن زیادی دارد به دلیل سختی و شکنندگی ذاتی، نامطلوب است زیرا شکل‌پذیری را کاهش می‌دهد. همچنین مقاومت خوردگی این لایه در مقایسه با دیگر لایه‌ها پایین‌تر بوده و در مجموع برای محصول گالوانیزه نامطلوب به شمار می‌آید. برای کنترل لایه گاما و بهبود خواص آن معمولاً مقداری آلومینیوم (تا ۰/۳ درصد) به حمام گالوانیزه اضافه می‌شود [۲]. افزودن آلومینیوم به حمام مذاب روی از واکنش بین آهن جامد و روی مذاب جلوگیری می‌کند. آلومینیوم باعث تشکیل لایه مانع Fe_3Al ، در فصل مشترک زیرلایه و پوشش می‌شود [۳].

پوشش‌های گالوانیزه به علت تنش حرارتی و معیوب شدن از فرایند قبلی مستعد به تشکیل و پیشرفت ترک هستند؛ ترک‌ها در ابتدای لایه فصل مشترک فولاد-پوشش به دلیل تنش‌های حرارتی یافت می‌شوند، و به داخل لایه‌های بیرونی پوشش پیشرفت می‌کنند. در ابتدا، ترک‌ها عمدتاً در داخل لایه دلتا محدود می‌شوند در حالیکه تعدادی از ترک‌ها موفق به پیشرفت در سراسر ضخامت لایه دلتا می‌شوند و به داخل لایه زتا نفوذ



شکل ۱- لایه‌های بین‌فلزی در پوشش گالوانیزه گرم [۲].



اتمسفرهای صنعتی اسیدی نسبت به روی خالص حدود ۳۰ درصد بیشتر است [۷].

حضور آلومینیوم در پوشش‌های روی موجب افزایش مقاومت به خوردگی آن‌ها می‌شود اما در برخی مقادیر قدرت حفاظت کاتدی این پوشش‌ها را در زوایا و خراش‌ها کاهش می‌دهد. نوعی از پوشش‌های آلیاژ روی-آلومینیوم، پوشش‌های دارای ۵ درصد آلومینیوم می‌باشند و به نام گالفان شناخته می‌شوند که به آن‌ها مقداری متال-یک مخلوط فلزی طبیعی که بخش اعظم آن را فلزات خاکی نادر سریم و لانتانیم تشکیل داده‌اند- نیز افزوده شده است. قدرت حفاظت کاتدی این آلیاژ در حد روی خالص و مقاومت به خوردگی آن در زمان‌های طولانی، حدود ۲ برابر روی خالص است [۷].

نوع دیگر آلیاژهای روی-آلومینیوم به نام گالوالوم شناخته می‌شود. گالوالوم در سال ۱۹۶۲ به وسیله انجمن مهندسی بین‌المللی بتلهم^۱ به ثبت رسید و اولین تولید تجاری آن در سال ۱۹۷۲ شروع شد. پوشش گالوالوم دارای ۵۵٪ آلومینیوم، ۴۳/۵٪ روی، ۱/۵٪ سیلیسیم و مقادیر خیلی کمی از عناصر دیگر است [۸]. این نوع

آلیاژی نیز مورد توجه قرار گرفته‌اند. دلیل این توجه، کاهش هزینه مواد برای ایجاد پوشش به همراه افزایش عمر آن است. افزایش عمر پوشش، موجب کاهش هزینه‌های مربوط به تعمیر و نگهداری پوشش می‌شود [۷]. نخستین آلیاژ روی که به‌طور مشخص مورد استفاده قرار گرفته، آلیاژ روی-آهن بود که به شکل گالوانیل به کار رفت [۷]؛ ورق گالوانیل از آنیل کردن ورق گالوانیزه به‌دست می‌آید. در این فرایند پوشش گالوانیزه معمولی بلافاصله تحت عملیات آنیل در کوره (در دمای ۵۶۰ درجه سانتی‌گراد) قرار می‌گیرد و به این ترتیب به آلیاژ روی-آهن با ترکیب تقریبی $Fe:10-Zn:90$ تبدیل می‌شود. این پوشش حاوی درصد کمتری آلومینیوم در مقایسه با گالوانیزه معمولی است و آلومینیوم برخلاف گالوانیزه که بیشتر در فصل مشترک پوشش-زیرلایه حضور دارد، به‌طور یکنواخت در پوشش توزیع شده است. تشکیل لایه ترکیبی که توسط نفوذ عناصر کنترل می‌شود به دمای کوره و زمان نگهداری بستگی دارد [۱]. آزمایش‌های انجام شده روی این نوع آلیاژها نشان می‌دهد که مقاومت به خوردگی این آلیاژ به‌ویژه در

باعث اصلاح ساختار از شکل سوزنی به شکل بلوکی یا چند گوشه و صاف شدن لبه‌ها و گوشه می‌شود. این اصلاح میکروساختار بر داکتیلیته و شکل‌پذیری آلیاژ و درکل خواص مکانیکی آلیاژهای $Al-Zn-Si/55$ تأثیر سودمندی دارد. میکروسختی و استحکام کششی آلیاژ با افزایش مقدار سیلیسیم تا ۱/۵٪ افزایش می‌یابد، اما با بیشتر شدن سیلیسیم کاهش می‌یابد [۹].

۲-۲- مکانیزم تشکیل پوشش

۲-۲-۱- مکانیزم تشکیل پوشش گالوانیزه

انجماد آلیاژ پوشش با سرد شدن نوار در هوا و خارج از حمام مذاب شروع می‌شود [۹]. نظر سموروز^۲ این بود که سطح آزاد مذاب همیشه خنک‌تر از ورق فولاد است از این‌رو، انجماد باید روی سطح آزاد اتفاق بیافتد و به سمت نوار پیشروی کند [۱۰]. بنابراین، متغیر خیلی مهم و تأثیرگذار بر شکل‌گیری میکروساختار در جریان انجماد، سرعت سرد کردن است. این پارامتر یکپارچگی ترکیب شیمیایی را، به وسیله محدود کردن جدایش میکروساختار، کنترل می‌کند. به‌طور کلی افزایش سرعت سرد کردن منجر به ریز شدن میکروساختار می‌شود [۹].

جنبه‌های مختلفی از جوانه‌زنی پوشش‌های $Al-Zn$ روی زیرلایه فولاد مورد مطالعه قرار گرفته است که به مکان جوانه‌زنی، سرعت جوانه‌زنی و دمای جوانه‌زنی برمی‌گردد. اغلب مکان‌های جوانه‌زنی احتمالی، زیرلایه فولادی، لایه بین‌فلزی یا ناخالصی‌ها هستند، این کار معمولاً برای تشریح تنوع موضعی اندازه اسپنکل یا تنوع از کویلی به کویل دیگر انجام می‌شود. دوراندت^۳ اظهار کرد که جوانه‌زنی روی ذرات بین‌فلزی حاوی آهن در دمای بالا اتفاق می‌افتد. با سرد کردن خیلی سریع، ذرات بین‌فلزی بیش‌تر، مکان‌های جوانه‌زنی غیرهمگن بیش‌تر و از این‌رو، اندازه اسپنکل ریزتر نتیجه خواهد شد. وینبرگ^۴ و کلنگ^۵ حدس زدند که جوانه‌زنی اسپنکل غیرهمگن روی لایه آلیاژی اتفاق می‌افتد. فرایند رشد نیز یک نقش مهم در جریان تشکیل

پوشش با فرایند غوطه‌وری داغ تولید می‌شود و سیلیسیم به عنوان ذرات جامد یا آلیاژساز^۱ به آن افزوده می‌شود. مورفولوژی ذرات سیلیسیم نامنظم و سوزنی شکل است و معمولاً در مناطق بین‌دندریتی لایه بین‌فلزی یافت می‌شود؛ به دلیل اندازه و توزیع ذرات بین‌فلزی، به‌طور رایج در حین فرایند خمش ترک‌هایی از این ذرات آغاز می‌شود. الحاق سیلیسیم به آلیاژ به عنوان نانوذرات



1- Master 4- Weinberg
2- Semoroz 5- Klang
3- Durandet



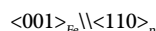
مشترکها (لایه بین فلزی موجود روی زیرلایه فولادی و فیلم اکسیدی موجود بر سطوح آزاد) نیز قرار دارد. هنگام رشد، بازوهای دندریتی ابتدا در سه بعد رشد می کنند و سپس به یکی از دو فصل مشترک برخورد می کنند. اگر زاویه برخورد، یعنی زاویه بین جهت رشد سه بعدی و صفحه رشد، به اندازه کافی کوچک باشد، بازوهای دندریت در امتداد فصل مشترک رشد می کنند، با این حال سینتیک رشد کاهش می یابد. با افزایش زاویه برخورد^۲، سینتیک رشد کوچک تر می گردد. بافت پوشش های روی توسط پراش پرتو ایکس اندازه گیری شده است. نتایج نشان می دهند که جهت گیری مرجع دانه ها روی جهت $\langle 001 \rangle$ یا به عبارت دیگر صفحه قاعده موازی با صفحه پوشش است. با این وجود جهت گیری های دیگر نیز در پوشش مشاهده شده است. میزان بافت $\langle 001 \rangle$ در پوشش بین ۷۰-۵۵٪ اندازه گیری شده است. جهت گیری مرجع دیگر موجود در پوشش روی، دانه هایی با صفحه قاعده تقریباً عمود بر صفحه پوشش است (محور C دانه موازی با صفحه پوشش است). این نوع جهت گیری حدود ۲۰٪ دانه ها را شامل می شود. بافت پوشش های روی در طول ضخامت پوشش یکنواخت است. بافت می تواند اثرات قابل توجهی بر خواصی مانند شکل پذیری، مقاومت خوردگی، چسبندگی رنگ به پوشش، مقاومت سایشی و تخلخل داشته باشد [۱۳].

۲-۲-۲- مکانیزم تشکیل پوشش گالوالوم

ساختار این پوشش شامل یک لایه سطحی و یک لایه بین فلزی است که در شکل ۲ آورده شده است. لایه سطحی شامل دندریتهای غنی از آلومینیوم به همراه یک فاز بین دندریتی غنی از روی است که در این فاز به ندرت ذرات سیلیسیوم مشاهده می شود. حدود ۸۰ درصد از لایه اصلی را آلومینیوم تشکیل می دهد. به محض قرار گرفتن پوشش در معرض اتمسفر، فاز

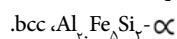
اسپنگل بازی می کند؛ بدیهی است سرعت رشد بالاتر به اسپنگل های بزرگ تر منجر می شود [۱۱]. در تحقیقی که توسط زوو^۱ و همکارانش انجام شد [۱۲]، نمونه های آزمون غوطه وری آزمایشگاهی میکروساختار پوشش مورد انتظار را نشان داده اند. دانه های منشوری بزرگ بعضی اوقات روی لایه آلیاژی مشاهده می شود. سه فاز بین فلزی متفاوت در لایه آلیاژی شناسایی شده است که عبارتند از:

(۱) دانه های کشیده افقی مستقیماً در همسایگی با زیرلایه آهنی با فاز $n\text{-Fe}_3\text{Al}$ اورتورمبیک مرکز دار با یک مقدار کم آلومینیوم جایگزین شده با روی و سیلیسیم، یافت می شود. فاز اتا به عنوان دانه های مجزا در لایه پیشگرم در 520°C واقع می شود، اما یک لایه پیوسته تر در زیرلایه پیشگرم در 680°C تشکیل می شود. در هر دو حالت، یک ارتباط کریستالوگرافی بین فاز اتا و زیرلایه آهنی یافت می شود؛



(۲) یک لایه دانه های کشیده عمودی بالای فاز اتا، یا همسایگی با فولاد به عنوان فاز $\theta\text{-FeAl}_3$ منوکلینیک، نقص در دانه های ستونی با میکرو دوقلوبی ها در طول فازهای $\{001\}$ ارتباط دارد.

(۳) بالای فاز اتا، دانه های بزرگ به عنوان فاز



پیدایش بافت در پوشش های گالوانیزه در طول انجماد با جوانه زنی و رشد دانه های روی همراه می باشد. جوانه زنی بیشتر روی لایه بین فلزی، بین زیرلایه فولادی و پوشش اتفاق می افتد. سپس، رشد به شکل دندریتی آغاز می شود. بازوهای دندریتی روی در امتداد جهات کریستالوگرافی $\langle 1010 \rangle$ و $\langle 0001 \rangle$ رشد می کنند. به دلیل ساختار هگزاگونالی روی، سینتیک رشد بازوهای دندریتی $\langle 1010 \rangle$ و $\langle 0001 \rangle$ متفاوت است. سینتیک رشد بازوهای $\langle 1010 \rangle$ سریع تر از بازوهای $\langle 0001 \rangle$ است. علاوه بر این، سینتیک رشد تحت تأثیر وجود فصل

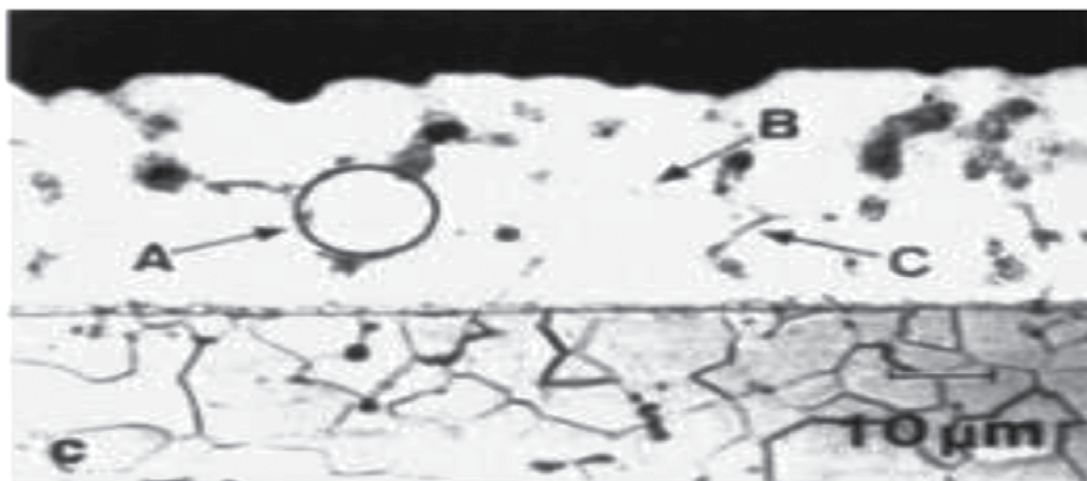
1- Zou

2- Incidence Angle



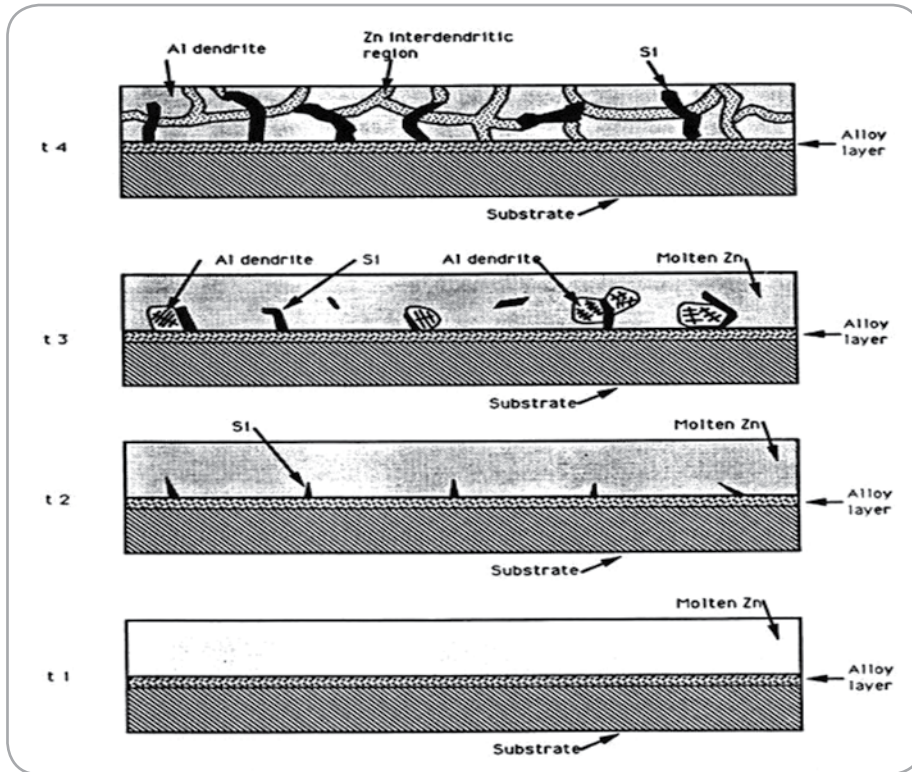
بسیار مقاوم است و به صورت یک مانع فیزیکی در برابر هر گونه عامل خوردگی که از لایه سطحی نفوذ کرده عمل می کند. سرد کردن سریع گالوالوم موجب ظریف شدن ساختار دندریتی غنی از آلومینیوم می شود و نسبت حجمی و اندازه دانه های فاز بین دندریتی از روی را کاهش می دهد، که هر دوی این فاکتورها موجب احاطه شدن بیشتر در شبکه بین دندریتی و در نتیجه حفظ بهتر محصولات خوردگی و مقاومت بیشتر در برابر نفوذهای موضعی می شوند [۷].

غنی از روی مورد حمله قرار می گیرد و خیلی زود از محصولات خوردگی پوشیده می شود. طبیعت احاطه شده این شبکه بین دندریتی، رمز مقاومت به خوردگی عالی ورق های گالوالوم است [۷]. لایه بین فلزی نازکی، پوشش را به فولاد متصل می سازد. این لایه خود در حقیقت از دو لایه تشکیل شده است. یک لایه چسبیده به فولاد که شامل یک ترکیب چهار تایی Al-Fe-Si-Zn است و یک لایه بیرونی که شامل یک ترکیب سه تایی Al-Si-Fe است. این لایه بین فلزی در برابر خوردگی



شکل ۲- مقطع عرضی گالوالوم [۱۴].





شکل ۳- تصویر شماتیکی از انجماد گالوالوم، $t_1 < t_2 < t_3 < t_4$ [۱۴].

منجمد و رشد می‌کند [۱۴]. سریع سرد کردن موجب پیشگیری از تجمع روی در فصل مشترک لایه اصلی و لایه بین‌فلزی نیز می‌شود. این تجمع روی می‌تواند موجب انحلال آندی فصل مشترک و در نتیجه پوسته کردن پوشش شود [۷].

دلیل کوچک شدن میکروساختار با افزایش سرعت سرد کردن به افزایش تعداد ذرات سیلیسیم در پوشش برمی‌گردد؛ ذرات سیلیسیم با جوانه‌زنی در فصل مشترک لایه/حمام و رشد به داخل حمام، چنانکه در شکل ۳ نشان داده شده است، ظاهر می‌شوند و سپس گالوالوم



۱۵۰mm-۲۰۰ باشد، فشار جت هوا ۲۳۰mbr و دمای پاتیل روی در 590°C -۶۲۰ کنترل شود [۱۶].

۲-۳-۲- تأثیر عوامل فرایندی بر خواص پوشش

ضخامت و مورفولوژی پوشش گالوانیزه گرم با چند فاکتور کنترل می‌شود از جمله زمان غوطه‌وری، عناصر آلیاژی که به حمام روی اضافه می‌شود، دمای حمام روی، سرعت سرد کردن پس از بازگیری ورق از حمام و ترکیب زیرلایه فولادی [۱۷]. در ادامه به تشریح هر یک از عوامل ذکر شده پرداخته می‌شود.

۱-۳-۲- دما و زمان غوطه‌وری در حمام

بر پایه تحقیقات انجام شده [۱۸]، با طولانی‌تر شدن زمان غوطه‌وری ورق فولادی در حمام روی ترکیب بین‌فلزی بزرگ‌تری ایجاد می‌شود. بافت، مورفولوژی، ترکیب آلیاژی و ترکیب فازی پوشش‌های پایه روی که به‌طور زیادی بر مقاومت خوردگی تأثیر دارند، خود تأثیر گرفته از دمای حمام هستند، بنابراین، افزایش دمای حمام روی تأثیر دارد بر: (a) جلوگیری از تشکیل فازهای بین‌فلزی فشرده و کوه‌رنت (شکل ۵)، (b) افزایش ترک‌هایی در فازهای پوشش، (c) تأثیر خاصی بر اندازه گل ندارد. اندازه گل متأثر از کشش سطحی عناصر آلیاژی است. (d) کاهش ضریب بافت صفحه بنیادی و افزایش ضریب بافت هرم بزرگ زاویه، هرم کوچک زاویه و صفحات بلوری (اجزاء بافت صفحه بنیادی (۰۰۲) با افزایش دمای حمام روی افزایش می‌یابد، از طرف دیگر، اجزاء بلوری (۱۰۱)، اجزاء هرمی بزرگ زاویه (۲۰۱) و

سطح پوشش گالوانوم شامل اسپنگل‌های مشخص، که شامل دندریته‌های آلومینیوم با فواصل بازوی دندریتی (DAS)^۲ قابل اندازه‌گیری، است [۱۴].

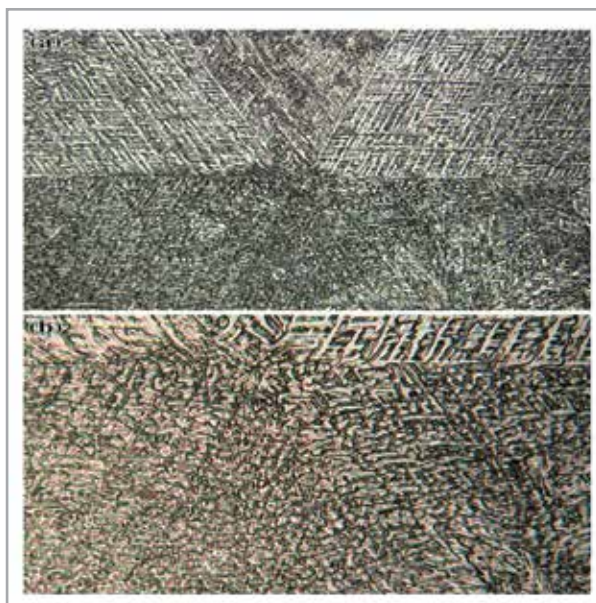
میکروساختار اسپنگل‌های پوشش گالوانوم روی فولاد با استفاده از میکروسکوپ نوری و جهت‌گیری کریستالوگرافی اسپنگل‌ها با XRD و EBSD مورد بررسی قرار گرفت [۱۵]، و نتایج زیر یافت شد:

(۱) اسپنگل گالوانوم شامل شش بخش یا بیشتر می‌شود (شکل ۴). در بعضی بخش‌ها بازوهای دندریتی به‌طور کامل قابل دیدن بود، در حالی که در بخش‌های دیگر، تنها نوک‌های رشد یافته دندریته‌ها قابل مشاهده بودند. (۲) در بخش‌هایی که بازوهای دندریتی به‌طور کامل قابل مشاهده هستند، بازوهای دندریتی به‌طور معمول در دو جهت مستقیم موازی با خطوط مرزی از مرکز و با اندازه یکسان در امتداد طول آن‌ها، رشد می‌کنند. فواصل بازوی دندریتی منظم، و زوایای بین جهت‌های رشد دندریت در همان بخش، مساوی است.

(۳) نتایج XRD اشاره می‌کند به اینکه (۱۱۱) و (۱۰۰) جهت‌گیری‌های رایج اسپنگل است، و آنالیزهای EBSD نیز این موضوع را تأیید می‌کنند. جهت‌گیری‌های مشاهده شده دیگر اسپنگل (۱۱۲)، (۱۲۲)، (۲۲۳) و (۱۳۳) هستند.

(۴) در اغلب حالات، همه بخش‌ها در اسپنگل به دانه $\alpha\text{-Al}$ تعلق دارد و دارای جهت‌گیری مشابه با انحراف کوچک است.

طبق مطالعات صورت گرفته، اسپنگل‌ها یکنواخت و درخشان هستند وقتی ارتفاع نازل جت هوا در محدوده



شکل ۴- میکروساختار اسپنگل شش بخشی: (a) وسعت منطقه دید = ۰/۳۶ mm؛ (b) تصاویر بزرگ‌شده از سه بخش در (a)، وسعت دید = ۰/۳۸ mm [۱۵].

اجزاء کم زاویه ظاهر می‌شوند. به علاوه، پوشش با اجزاء بافت (۰۰۲) قوی و اجزاء (۲۰۱) ضعیف‌تر مقاومت خوردگی بهتری از پوشش‌های با (۰۰۲) ضعیف و اجزاء بافت (۲۰۱) قوی دارند. (شکل ۶). اجزای بافت قاعده نقش مهمی در مقاومت خوردگی پوشش گالوانیزه دارند، کاهش شدید بافت مقاومت خوردگی پوشش را افزایش می‌دهد. با افزایش دمای حمام روی مقاومت خوردگی پوشش افزایش می‌یابد [۱۷].

۲-۳-۲- ترکیب شیمیایی حمام

در تحقیقی که توسط ون و همکارانش انجام شد [۱۹]، تشکیل لایه بازدارنده $Fe_3Al_{0.5}Zn_x$ در فصل مشترک Fe-Zn به وسیله SEM/BE و TEM برای فولادهای گالوانیزه در حمام‌های شامل ۰/۲۸-۰/۱۴٪ آلومینیوم مشخصه‌یابی شدند. لایه بازدارنده ایجاد شده در جریان فرایند گالوانیزه در حمام حاوی ۰/۱۴٪ آلومینیوم از کریستال‌های

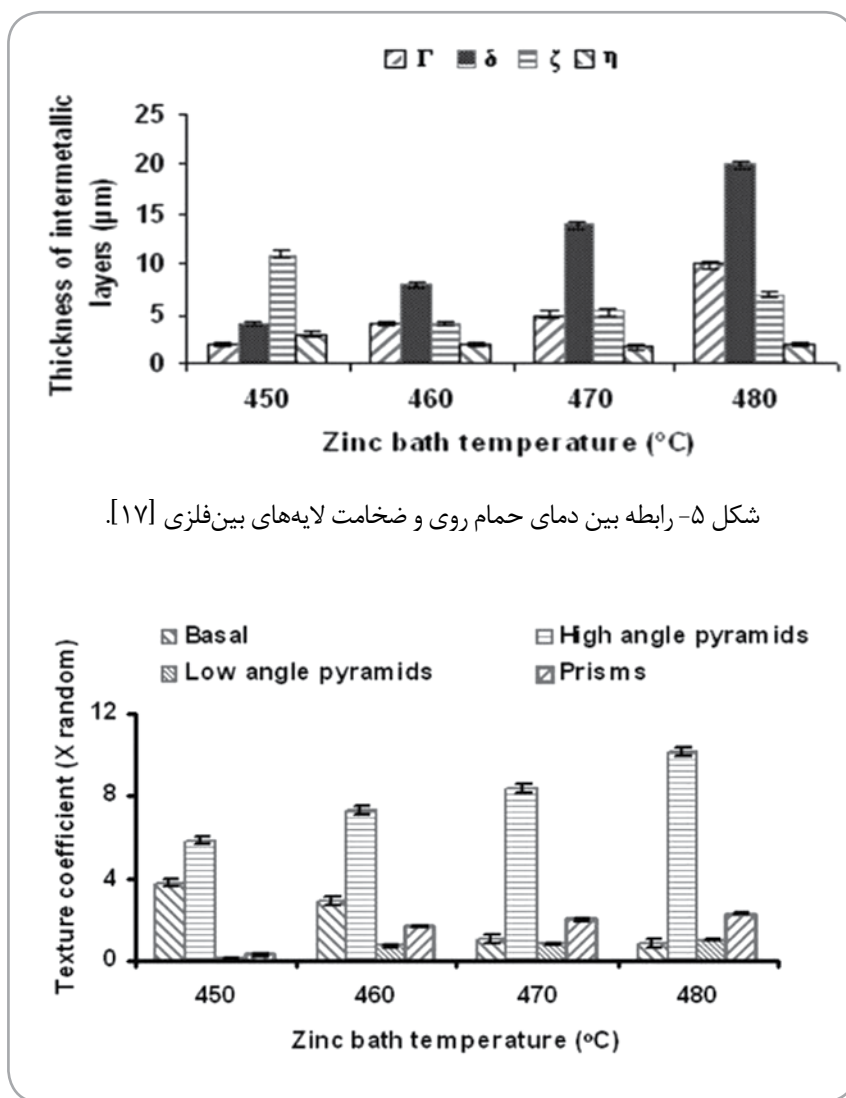
$Fe_3Al_{0.5}Zn_x$ هم‌محور و ریز و بدون جهت‌گیری‌های ترجیحی یا جهت ویژه برای تحمل دانه‌ها α -Fe، تشکیل شده‌اند. این کریستال‌ها با مکانیزم جوانه‌زنی و رشد بر اکسیدهای روی سطح فولاد تشکیل می‌شوند. لایه بازدارنده در حمام حاوی ۰/۱۸٪ و بیشتر آلومینیوم متشکل از ترکیبی از مناطق کریستالی درشت و مناطق کریستالی ریز با نسبت تقریباً برابر است. هر دو منطقه شامل قلمروهایی با اندازه ۱۵-۱۰ μm هستند. کسر مناطق کریستالی $Fe_3Al_{0.5}Zn_x$ هم‌محور با افزایش مقدار آلومینیوم در حمام افزایش می‌یابد، زیرا افزایش آلومینیوم اکسیدهای سطحی را در جریان فرایند گالوانیزه احیا می‌کند و یا آن‌ها را برمی‌دارد. ی

ک لایه از کریستال‌های $Fe_3Al_{0.5}Zn_x$ ، وقتی مقدار آلومینیوم در حمام ۰/۲۵٪ یا بیشتر باشد، به‌طور هم بافته روی دانه α -Fe رشد می‌کند. این لایه با به هم پیوستن جزیره‌های همبافته با جهات مشابه تشکیل می‌شود. دو

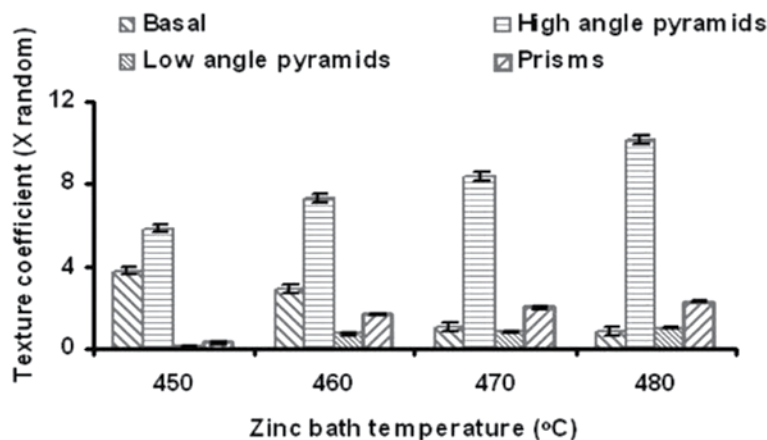
اجزاء کم زاویه ظاهر می‌شوند. به علاوه، پوشش با اجزاء بافت (۰۰۲) قوی و اجزاء (۲۰۱) ضعیف‌تر مقاومت خوردگی بهتری از پوشش‌های با (۰۰۲) ضعیف و اجزاء بافت (۲۰۱) قوی دارند. (شکل ۶). اجزای بافت قاعده نقش مهمی در مقاومت خوردگی پوشش گالوانیزه دارند، کاهش شدید بافت مقاومت خوردگی پوشش را افزایش می‌دهد. با افزایش دمای حمام روی مقاومت خوردگی پوشش افزایش می‌یابد [۱۷].

۲-۳-۲- ترکیب شیمیایی حمام

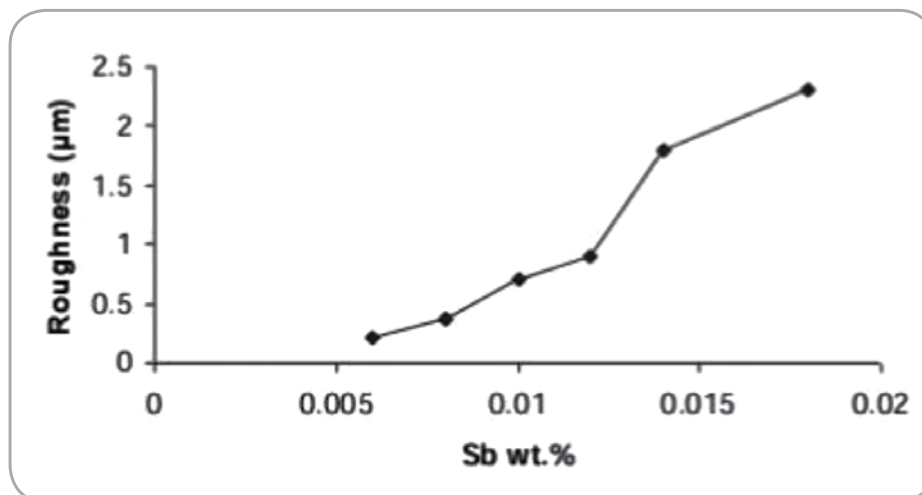
در تحقیقی که توسط ون و همکارانش انجام شد [۱۹]، تشکیل لایه بازدارنده $Fe_3Al_{0.5}Zn_x$ در فصل مشترک Fe-Zn به وسیله SEM/BE و TEM برای فولادهای گالوانیزه در حمام‌های شامل ۰/۲۸-۰/۱۴٪ آلومینیوم مشخصه‌یابی شدند. لایه بازدارنده ایجاد شده در جریان فرایند گالوانیزه در حمام حاوی ۰/۱۴٪ آلومینیوم از کریستال‌های



شکل ۵- رابطه بین دمای حمام روی و ضخامت لایه‌های بین‌فلزی [۱۷].



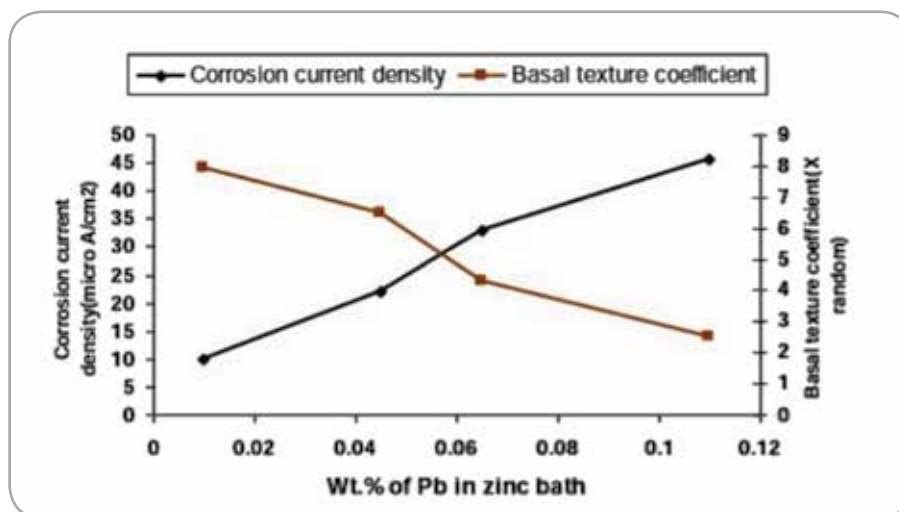
شکل ۶- تأثیر دمای حمام روی بر ضریب اجزاء بافت ساختار پوشش [۱۷].



شکل ۷- تأثیر درصد آنتیموان حمام بر زبری سطح [۲].

ورق گالوانیزه در پوشش‌هایی بدون لایه گاما و با حداقل عناصر سرب و آنتیموان بدست می‌آید [۲].
پنگ و همکاران، جدایش آلومینیوم و آنتیموان از اسپنگل‌ها روی پوشش Zn-0.05Al-0.5Sb گالوانیزه گرم، در جریان فرایند انجماد، را به وسیله XRD، SEM، EDS و XPS مورد مطالعه قرار دادند. در این کار اسپنگل روی پوشش گالوانیزه Zn-0.05Al-0.2Sb با مورفولوژی براق و پر شکل بررسی شده است. نتایج آزمایشگاهی نشان می‌دهند که اسپنگل براق به علت سطح درخشان، صفحات سطحی فشرده‌تر و مقدار عناصر جداشونده سطحی کمتر، مقاومت به خوردگی بهتری نسبت به اسپنگل پر شکل در محلول NaCl ارائه می‌دهد. آنالیزهای انجام شده اکسیدهای فلزی و رسوبات قابل توجهی را نیز بر سطح پوشش شناسایی کردند. اکسیدهای فلزی اصلی شناسایی شده روی سطح پوشش به‌عنوان Al_2O_3 و ZnO

دسته از ناهم‌جایی‌های نامتجانس با $b\bar{1}10$ و $b\bar{1}10$ در فصل مشترک حضور دارند.
وقتی مقدار آلومینیوم ۰/۲۵٪ یا بیشتر است، نفوذ خارجی آهن را کاهش می‌دهد و بنابراین ضخامت لایه بازدارنده را نیز کاهش می‌دهد.
با آنکه تشکیل فاز Fe_3Al روی ورق فولاد حساسیت زیادی به شرایط حمام گالوانیزه دارد، ترکیب شیمیایی فولاد و زبری و اندازه دانه آن هم از عوامل تعیین کننده به شمار می‌آیند. مقدار کمی تیتانیوم می‌تواند به عنوان کاتالیست برای واکنش Fe-Al عمل کند، لایه مانع بزرگ‌تری ایجاد کند و رشد لایه بین فلزی Fe-Zn را به تأخیر اندازد. با افزایش درصد عناصر سرب و آنتیموان در حمام گالوانیزه گرم، اسپنگل‌ها درشت‌تر شده بافت صفحات قاعده ضعیف شده و سطح پوشش کدر و زبرتر می‌شود (شکل‌های ۷ و ۸). بالاترین مقاومت خوردگی



شکل ۸- تأثیر درصد سرب بر بافت پوشش و دانسیته جریان خوردگی [۲].



اینکه بعد از افزودن لانتانیم لایه بین فلزی یکپارچه و فشرده تری حاصل می شود. لایه فشرده می تواند از نفوذ آلومینیوم و روی به سمت صفحه فولادی ممانعت کند و از تشکیل فاز Fe_2Al_5 جلوگیری نماید [۲۳]. مقاومت خوردگی آلیاژ پوشش Zn-Al-Si-La حاوی ۰/۰۲، ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۲ درصد لانتانیم با آزمون های گوناگون مانند CASS، آزمون غوطه وری در ۳٪ NaCl، EIS، SEM و XRD مورد ارزیابی قرار گرفته است [۲۴] و نتایج زیر بدست آمده است:

(۱) مقاومت خوردگی پوشش گالوالوم با افزودن مقدار مناسب لانتانیم بهبود می یابد.

(۲) پوشش Zn-55Al-1.6Si-۰.۵La با کمترین فقدان وزن، I_{corr} و C_c و بیشترین R_c بهترین مقاومت خوردگی را نشان داد.

(۳) افزودن لانتانیم برای پوشش گالوالوم اجزاء محصولات خوردگی را تغییر نمی دهد. دلیل اصلی برای بهبود مقاومت خوردگی پوشش گالوالوم با افزودن لانتانیم، کاهش اکسیژن موجود در آلیاژ است.

با افزودن ۰/۰۵٪ وانادیوم به حمام مذاب گالوالوم، ساختار لایه های فصل مشترک از بین می رود و یک لایه Fe_2Al_5 نازک پیوسته ظاهر می شود. هر دو نتایج آزمایشگاهی و نتایج محاسباتی تئوری نشان داده اند که وانادیم شبکه Fe_2Al_5 را اشغال می کند و می تواند جوانه زنی Fe_2Al_5 را ترویج دهد و بنابراین رشد فاز Fe-Al را به تعویق می اندازد [۲۵]. یک افزودنی مؤثر در حمام گالوالوم برای کنترل واکنش پذیری Fe-Al در فرایند گالوالوم، مس است. وقتی ۱-۰/۵ درصد مس

در حالی که رسوبات به صورت Sb_3Zn_7 هستند. جدایش آلومینیوم نزدیک به سطح خارجی پوشش، به صورت Al_2O_3 و با ضخامت حدود ۱۰ nm اتفاق می افتد. جدایش آنتیموان نیز به صورت ذرات Sb_3Zn_7 ، در نزدیکی سطح پوشش و با ضخامت حدود ۲۰ nm صورت می گیرد. ذرات Sb_3Zn_7 به دلیل ایجاد واکنش کاتدی، یک نقش مهم در مقاومت خوردگی اسپنگل در محلول NaCl بازی می کند. در نهایت، لایه روی جامد در ادامه مناطق غنی از آلومینیوم و آنتیموان، رشد می کند [۲۰ و ۲۱].

تأثیر سطوح مختلف سیلیکون بر اندازه اسپنگل در پوشش $55\%Al-Zn-xSi$ ($x=0.5, 1, 1.6, 2, 4\%wt$) توسط پنگ و همکاران مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد زمانی که مقدار Si از ۰/۵ به ۴ افزایش می یابد، اندازه اسپنگل نیز به تدریج از حداقل اندازه به اندازه نرمال افزایش می یابد. تغییرات اندازه اسپنگل که در مقدار Si بین ۱ تا ۱/۶ اتفاق می افتد و ارتباط آن با ذرات بین فلزی مورد مطالعه قرار گرفت. تأثیر مقدار Si بر اندازه اسپنگل در ذرات بین فلزی لایه آلیاژی نیز منعکس می شود، با این استدلال که مقدار Si حمام بر تولید ذرات بین فلزی تأثیر زیادی دارد. کاهش مقدار Si تولید فاز $FeAl_3$ ، که دارای تناسب کریستالوگرافی خوبی با $\alpha-Al$ است، را ترویج می دهد که در نتیجه مناطق جوانه زنی بیشتر برای $\alpha-Al$ اولیه ایجاد می کند و به تشکیل اسپنگل ریز منجر می شود [۲۲].

با افزودن لانتانیم به حمام گالوالوم، می توان به طور مؤثری تشکیل لایه بین فلزی را کنترل کرد، به دلیل

به حمام افزوده می‌شود، یک مسیر نفوذ پایدار، زیر لایه آهن / $\tau_5 / \text{FeAl}_3 / \text{Fe}_3\text{Al}_5$ / پوشش تشکیل می‌شود. افزودن مس به حمام گالوانوم تشکیل فاز τ_5 را ترویج می‌دهد و از تشکیل فاز Fe_3Al_5 ممانعت می‌کند. فاز τ_5 فشرده از خورده شدن مستقیم زیر لایه آهنی ممانعت می‌کند. واکنش شدید بین زیر لایه آهنی و مذاب Al-Zn با لایه بین فلزی فشرده تحت کنترل است و ضخامت لایه بین فلزی کاهش می‌یابد. ضخامت لایه بین فلزی به شدت کاهش می‌یابد و لایه فاز Fe_3Al_5 خیلی نازک می‌شود. بنابراین، میکروساختار و ضخامت پوشش گالوانوم اصلاح می‌شود [۲۶].

تأثیرات آلیاژسازی Mg بر رفتار خوردگی پوشش‌های Al-Zn-Si-xMg (با آنالیز ترکیب فاز، x= 0, 1.25, 3, 4Wt) با آنالیز ترکیب فاز، آزمون غوطه‌وری بلند مدت و اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که افزودن منیزیم به‌طور قابل توجه مقاومت خوردگی پوشش‌های Al-Zn-Si-xMg را، به علت ایجاد فازهای Mg_2Si و MgZn_2 در مناطق بین دندریتی با مقادیر متفاوت، بالا می‌برد. آنالیز نتایج الکتروشیمیایی نشان می‌دهد که فازهای Mg_2Si و MgZn_2 حفاظت کاتدی با پتانسیل خوردگی کمتر ایجاد می‌کند. به علاوه، محصولات خوردگی $\text{Zn}_2\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ به آسانی روی پوشش شامل Mg با اتصال Mg^{2+} رسوب می‌کند، که بازدارندگی بادوام‌تر و بهتر برای پوشش ایجاد می‌کند. از مقادیر E_p پوشش نیز حدس زده می‌شود که فاز Mg_2Si حفاظت کاتدی بادوام‌تر از فاز MgZn_2 ایجاد می‌کند [۲۷]. منیزیم فشرده‌گی محصولات خوردگی را بهبود می‌دهد و در نتیجه محصولات خوردگی اثر حفاظتی بالاتر و پارامترهای حفاظتی بهتر ایجاد می‌کنند. خوردگی پوشش گالوانوم از نوع موضعی در نظر گرفته می‌شود، در حالی که خوردگی گالوانوم شامل منیزیم از نوع یکنواخت به حساب می‌آید [۲۸]. در تحقیق دیگری که در این زمینه صورت گرفته است [۲۹]، یک فاز چهارتایی جدید در منطقه بین دندریتی مشاهده شده که ساختار کریستالی با تفرق الکترونی به صورت اورتورومبیک با پارامتر شبکه

به حمام افزوده می‌شود، یک مسیر نفوذ پایدار، زیر لایه آهن / $\tau_5 / \text{FeAl}_3 / \text{Fe}_3\text{Al}_5$ / پوشش تشکیل می‌شود. افزودن مس به حمام گالوانوم تشکیل فاز τ_5 را ترویج می‌دهد و از تشکیل فاز Fe_3Al_5 ممانعت می‌کند. فاز τ_5 فشرده از خورده شدن مستقیم زیر لایه آهنی ممانعت می‌کند. واکنش شدید بین زیر لایه آهنی و مذاب Al-Zn با لایه بین فلزی فشرده تحت کنترل است و ضخامت لایه بین فلزی کاهش می‌یابد. ضخامت لایه بین فلزی به شدت کاهش می‌یابد و لایه فاز Fe_3Al_5 خیلی نازک می‌شود. بنابراین، میکروساختار و ضخامت پوشش گالوانوم اصلاح می‌شود [۲۶].

تأثیرات آلیاژسازی Mg بر رفتار خوردگی پوشش‌های Al-Zn-Si-xMg (با آنالیز ترکیب فاز، x= 0, 1.25, 3, 4Wt) با آنالیز ترکیب فاز، آزمون غوطه‌وری بلند مدت و اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که افزودن منیزیم به‌طور قابل توجه مقاومت خوردگی پوشش‌های Al-Zn-Si-xMg را، به علت ایجاد فازهای Mg_2Si و MgZn_2 در مناطق بین دندریتی با مقادیر متفاوت، بالا می‌برد. آنالیز نتایج الکتروشیمیایی نشان می‌دهد که فازهای Mg_2Si و MgZn_2 حفاظت کاتدی با پتانسیل خوردگی کمتر ایجاد می‌کند. به علاوه، محصولات خوردگی $\text{Zn}_2\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ به آسانی روی پوشش شامل Mg با اتصال Mg^{2+} رسوب می‌کند، که بازدارندگی بادوام‌تر و بهتر برای پوشش ایجاد می‌کند. از مقادیر E_p پوشش نیز حدس زده می‌شود که فاز Mg_2Si حفاظت کاتدی بادوام‌تر از فاز MgZn_2 ایجاد می‌کند [۲۷]. منیزیم فشرده‌گی محصولات خوردگی را بهبود می‌دهد و در نتیجه محصولات خوردگی اثر حفاظتی بالاتر و پارامترهای حفاظتی بهتر ایجاد می‌کنند. خوردگی پوشش گالوانوم از نوع موضعی در نظر گرفته می‌شود، در حالی که خوردگی گالوانوم شامل منیزیم از نوع یکنواخت به حساب می‌آید [۲۸]. در تحقیق دیگری که در این زمینه صورت گرفته است [۲۹]، یک فاز چهارتایی جدید در منطقه بین دندریتی مشاهده شده که ساختار کریستالی با تفرق الکترونی به صورت اورتورومبیک با پارامتر شبکه

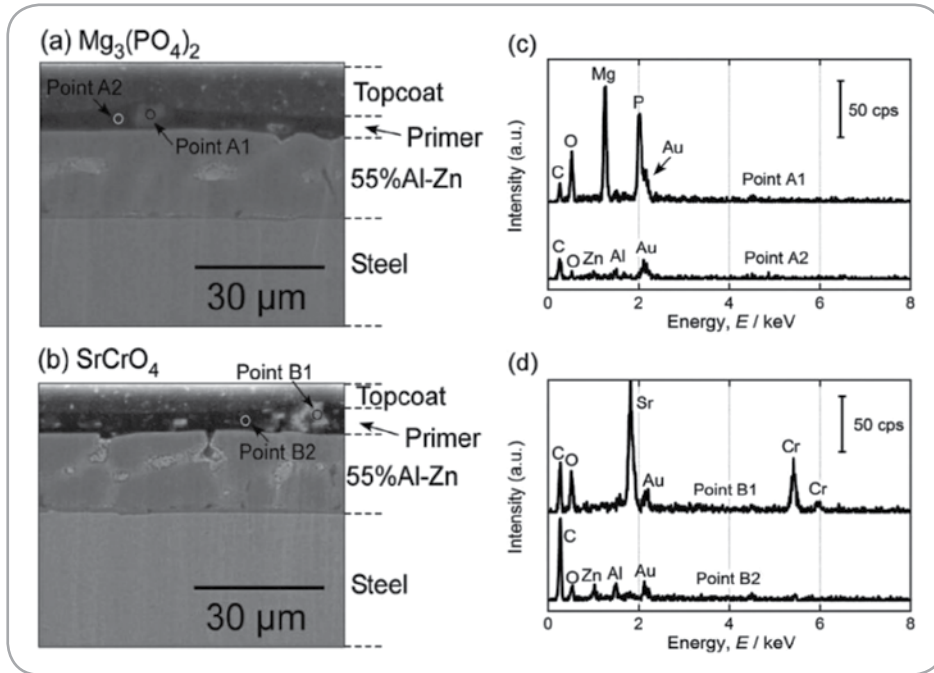
۴-۲- تأثیر پوشش‌های تبدیلی بر سطح پوشش

تأثیر پیگمنت‌های $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ و SrCrO_4 در لایه رنگ روی رفتار خوردگی پوشش گالوانوم در لبه برش و مکانیزم لایه‌لایه شدن رنگ در مناطق عرضی برش فولادهای گالوانوم با استفاده آزمون‌های خوردگی چرخه‌ای تراخشک مورد بررسی قرار گرفت [۳۱]، نتایج حاصل عبارت‌اند از:

(۱) روی لبه برش گالوانوم با پیگمنت SrCrO_4 در مقایسه با $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ بدون پیگمنت ضد خوردگی در آزمون خوردگی چرخه‌ای تراخشک (ISO 1653 Method A)، رنگ سفید کمتری تشکیل می‌شود. به علاوه، لایه‌لایه شدن کمتر در لایه رنگ لبه برش نمونه حاوی Sr- CrO_4 نسبت به $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ و نمونه‌های بدون پیگمنت در آزمون خوردگی چرخه‌ای تراخشک (JASO M 609-91) مورد ملاحظه بود (شکل‌های ۹ و ۱۰).

(۲) لایه‌لایه شدن لایه‌های رنگ برای فولادهای گالوانوم می‌تواند به تشکیل محصولات خوردگی آلومینیوم و روی بین رنگ و لایه پوشش Al-Zn ارتباط داشته باشد. پیگمنت SrCrO_4 با کاهش سرعت خوردگی

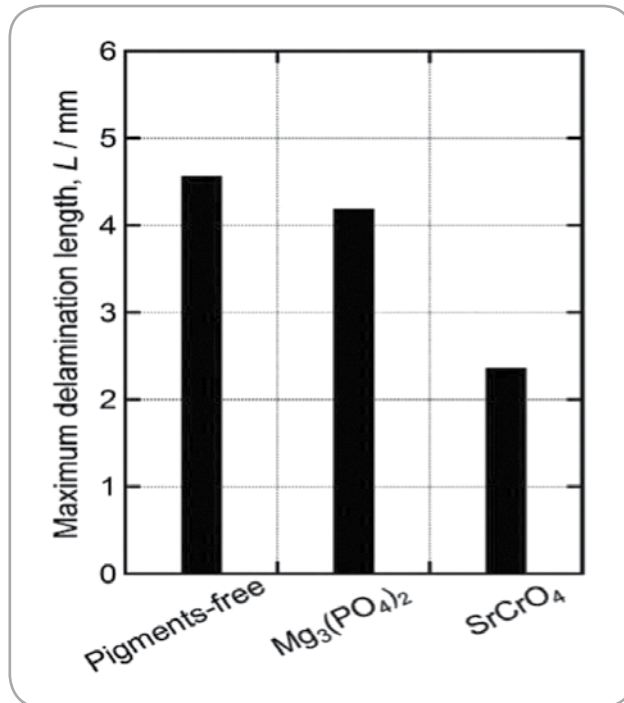




شکل ۹- (a و b) تصاویر SEM مقطع عرضی نمونه‌های با پیگمنت (c) و EDS $Mg_3(PO_4)_2$ و (d) $SrCrO_4$. حاصل از نقاط ۱_A و ۲_A و ۱_B و ۲_B [۳۱].

پیگمنت‌های کرومات سرعت خوردگی لایه‌های Al-Zn را کاهش می‌دهند و پتانسیل خوردگی آن‌ها را افزایش می‌دهند. انتظار می‌رود که پیگمنت‌های کرومات به‌طور مؤثر مقاومت لایه‌لایه شدن لایه‌های رنگ فولادهای گالوالوم را تحت شرایط خوردگی اتمسفری، بهبود دهند.

لایه Al-Zn از لایه‌لایه شدن لایه رنگ ممانعت می‌کند. پیگمنت‌های $Mg_3(PO_4)_2$ و $SrCrO_4$ پتانسیل خوردگی لایه‌های پوشش Al-Zn را افزایش می‌دهد، و تأثیری بر پتانسیل زیرلایه فولاد ندارد. این عملکرد $SrCrO_4$ و $Mg_3(PO_4)_2$ را به عنوان بازدارنده‌های آندی نشان می‌دهد.



شکل ۱۰- ماکزیمم لایه‌لایه شدن فولادهای گالوالوم رنگ شده و بدون رنگ بعد از ۶۰ چرخه تر/خشک (JASO M 609-91) [۳۱].



صورت رنگ شده مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای دستیابی به مقاومت خوردگی بالاتر و اصلاح سایر خواص مورد نظر در مصارف کیفی، پوشش‌های گالوانیزه آلیاژی مانند گالفان توسعه یافته‌اند. ساختار متالورژیکی گالفان به آهنگ سرد شدن آن پس از خروج از حمام مذاب بستگی دارد؛ هنگامی که سریع‌تر از 20°C/s سرد شود، ساختار یوتکتیکی ظریفی متشکل از دو فاز غنی از آلومینیوم و غنی از روی پدید می‌آید، در حالی که سرد شدن آرام‌تر موجب جدا شدن فاز اولیه سرشار از روی می‌گردد. ساختار یوتکتیک علاوه بر اینکه موجب بهبود چسبندگی پوشش می‌شود، در مقیاس میکرونی حالت لایه‌ای دارد که سبب افزایش داکتیلیته پوشش شده و استفاده از آن را برای کاربردهای کشش عمیق مطلوب می‌سازد. از سوی دیگر از آنجا که واکنش‌پذیری کمتری در مقایسه با روی دارد میزان خوردگی را کاهش می‌دهد. بنابراین گالفان به دلیل ایجاد لایه غیر فعال اکسید آلومینیوم و قابلیت حفاظت کاتدی روی از یک سو و ایجاد ساختار یوتکتیکی لایه‌ای از سوی دیگر، مقاومت به خوردگی تا دو برابر گالوانیزه معمولی را تجربه می‌کند. ضخامت لایه بین‌فلزی ایجاد شده در فصل مشترک Zn(OH)_2 پوشش و گالوانیزه Zn(OH)_2 و Zn(OH)_2 این دلیل گالفان از شکل‌پذیری خوبی برخوردار است. پوشش گالوانوم به خاطر عملکرد بهتر در محیط‌های خورنده توسعه یافته است؛ رفتار خوردگی این پوشش تا دو برابر بهتر از گالفان گزارش شده است. این نسبت

(۴) منحنی‌های قطبش آندی در 0.1 m NaCl نشان می‌دهند که حفاظت خوردگی که در الکترولیت حاوی $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ایجاد می‌شود، تجزیه آندی لایه Al-Zn را متوقف نمی‌کند. هرچند، با پیگمنت $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ پتانسیل خوردگی لایه Al-Zn افزایش می‌یابد، انتظار می‌رود که پیگمنت فسفات مقاومت خوردگی فولاد گالوانوم را در محیط‌های اتمسفری با تجمع کم کلرید بالا ببرد.

۲-۵- مقایسه خواص و کاربرد پوشش‌های غوطه‌وری روی

اگرچه پوشش‌های گالوانیزه و گالوانوم به‌طور وسیعی در ساختمان‌سازی برای سقف و موارد دیگر مورد استفاده قرار می‌گیرد، تنها یک تعداد محدودی از مقاله‌های پژوهشی در رابطه با تفاوت بین خواص مکانیکی این نوع محصولات در دسترس هستند. اطلاع از این تفاوت‌ها برای استفاده‌کنندگان محصولات نهایی برای تشخیص کاربرد مناسب برای هر محصول ضروری است [۳۲]. ورق گالوانیل ظاهری خاکستری مات دارد و مقاومت به خوردگی آن مشابه گالوانیزه معمولی است. پوشش گالوانیل قابلیت جوشکاری (مقاومتی) خوبی دارد و به دلیل ایجاد پیوند مکانیکی بین کریستال‌های سوزنی شکل سطح، رنگ‌پذیری مطلوبی ارائه می‌دهد. از آنجا که پوشش حاوی آهن است، بر اثر تماس با رطوبت احتمال خوردگی و قرمز شدن قسمتهایی از سطح وجود دارد، به همین دلیل در اکثر کاربردها گالوانیل به



با لایه بالایی شامل فاز ($\delta \approx \text{FeZn}_{11}$) سوراخ شدن را در پتانسیل‌های کمتر از ۳۰۰ mV، بیش‌تر تحمل می‌کند. لایه بالایی گالوانیزه شامل فاز n ($\approx 10\% \text{Zn}$) است، در حالی که گالوالوم حاوی مقدار بیش‌تر این فاز فعال در نقاط بین‌دندریتی است. تنها حدود ۷۰٪ از شارژ مورد استفاده برای سوراخ شدن پوشش گالوانیزه، برای سوراخ شدن پوشش گالوانیل لازم است. گالوالوم، به‌علت لایه بین‌فلزی بدون عیب Al-Fe حفاظت بهتری ایجاد می‌کند.

گالوالوم زیرلایه را در مقابل خوردگی لبه برش با یک خوردگی یکنواخت‌تر در مقایسه با گالوانیزه و گالوانیل، به‌علت حمله انتخابی فاز n بین دندریتی پخش شده، حفاظت خواهد کرد [۳۳]. در تحقیق دیگری که در این زمینه انجام شده است [۳۴]، آزمون‌های تسریع شده و روی، ورق‌های گالفان و گالوالوم روی فولاد انجام شد. محصولات اصلی شناسایی شده بر سطح هر دو ورق روی و گالفان بود. $\text{Al}(\text{OH})_3$ و AlOOH نیز روی ورق‌های آلومینیوم و گالوالوم تشکیل گردید. به‌علاوه، محصولات خوردگی شامل Zn-Al ، CO_3Fe ، $\text{Zn}_2\text{Al}_2(\text{OH})_6$ و/یا $\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{OH})_2$ روی هر دو ورق گالفان و گالوالوم مشاهده شدند. محصولات خوردگی با مورفولوژی صفحات کوچک به‌طور اولیه در مناطق بین‌دندریتی غنی از روی، روی سطح گالوالوم تشکیل شدند. گالفان

نشان‌دهنده بهبود نسبی رفتار خوردگی پوشش گالوالوم نسبت به گالوانیزه با ضخامت تقریباً یکسان است. باید در نظر داشت از آنجا که دانسیته پوشش گالوالوم (150 g/m^2) کمتر از دانسیته گالوانیزه (275 g/m^2) است؛ با ضخامت یکسان گالوالوم خیلی سبک‌تر از گالوانیزه است. مقاومت به خوردگی مطلوب گالوالوم و دیگر ویژگی‌های برجسته آن، این پوشش را برای کاربردهای سازه‌ای در فضای باز نظیر سقف‌سازی، روکش سیلو و پروفیل‌ها مطرح ساخته است. از دیگر کاربردهای این پوشش می‌توان به لوازم خانگی و تجهیزات عمومی مهندسی اشاره کرد. پوشش گالوالوم به دلیل داشتن مقاومت بالای سطح، برای ساخت تابلوهای برق نیز مناسب است. شکل‌پذیری ورق گالوالوم مشابه گالوانیزه ساده است، اما خاصیت خودروانکاری آن را ندارد، به این دلیل استفاده از روانکار در عملیات تولید قطعات ضروری است. پوشش گالوالوم سطحی صاف و نقره‌ای دارد و حتی بدون رنگ نیز ظاهری پر جاذبه نشان می‌دهد، با این حال رنگ‌آمیزی برای محیط‌های دریایی و خورنده قوی توصیه شده است [۱].

نتایج مطالعه‌ای که به منظور مقایسه‌ی رفتار خوردگی پوشش‌های آلیاژی روی انجام شد، نشان داده شد که پوشش‌های گالوانیزه گرم، گالوانیل و گالوالوم زیرلایه فولاد را در محیط کلرید با خوردگی $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ به‌طور مشابه با رفتار روی خالص، حفاظت می‌کنند، که در نهایت منجر به سوراخ شدن نهایی پوشش می‌شود. پوشش گالوانیل

پوشش Al-Zn-Si، سرعت کاهش وزن در نیمه اول دوره خوردگی ۱۰ برابر نیمه دوم است، که فاز غنی از روی در ابتدا مصرف می‌شود و سپس، لایه‌های بین‌فلزی به‌طور موضعی در معرض خوردگی قرار می‌گیرند. با وجود خوردگی گالوانیک در بین لایه‌های بین‌فلزی و پوشش باقیمانده، تسریع خوردگی فاز غنی از آلومینیوم نتیجه می‌شود. در فاز غنی از آلومینیوم شامل ۱-۲٪ منیزیم، بعد از ۹۰ روز خوردگی حفره‌های کوچک زیادی روی سطح ظاهر شد. کاهش وزن پوشش Al-Zn-Si-3Mg، اغلب بعلت تأخیر در رویداد خوردگی موضعی، حدود یک چهارم پوشش Al-Zn-Si است [۳۶].

جهت مقایسه خواص مکانیکی پوشش‌های برپایه روی نیز مطالعاتی صورت گرفته است که نشان می‌دهند که گالوالوم به‌علت دمای ذوب بالاتر، خواص مکانیکی (استحکام کششی^۱، استحکام تسلیم^۲، تغییر طول^۳ و ضریب کار سختی^۴) کمی متفاوت از گالوانیزه دارد. ورق‌های فولادی پوشش شده با آلیاژ Al-Zn ۵۵٪ استحکام کششی و استحکام تسلیم ویژه بالاتر و تغییر طول و ضریب کار سختی کمتر در مقایسه با ورق‌های گالوانیزه، برای همه محدوده ضخامت (بین ۰/۳۵ mm تا ۰/۶۵ mm)، نشان می‌دهند. هر دو پوشش گالوانیزه و گالوالوم، استحکام کششی و استحکام تسلیم کمتر در مقایسه

یک رفتار خوردگی مشابه ورق روی نشان داد، درحالی‌که گالوالوم رفتار خوردگی مشابه ورق آلومینیوم داشت. رسوب اولیه کلریدها به‌طور زیادی بر رفتار خوردگی هر دو ورق‌های گالوالوم و آلومینیوم، با تخریب موضعی سریع فیلم نازک Al_2O_3 که قبل از در معرض قرار گرفتن تشکیل می‌شد، تأثیر داشت. طبق نتایج حاصل از تحقیقات دیگر، با انجام آزمون پاشش نمک، ۵٪ شوره قرمز در ۱۳۲ ساعت اول آزمون بر سطح گالوانیزه مشاهده می‌شود، در حالی‌که، در همان شرایط، ۵٪ شوره قرمز بر سطح نمونه گالوالوم در ۵۳۶ ساعت دیده می‌شود. این نشان می‌دهد مقاومت به خوردگی گالوالوم بیش از ۴ برابر گالوانیزه است؛ علت رفتار خوردگی عالی گالوالوم به ریزساختار خاص آن مربوط می‌شود. محصولات خوردگی شناسایی شده توسط XRD به‌صورت ترکیبات فازی روی کربنات هیدروکسید هیدرات و اکسید آهن بر سطح گالوانیزه، و در سطح گالوالوم به‌صورت ترکیب فازی روی آلومینیوم کربنات هیدروکسید هیدرات هستند که وجودشان با EDS نیز تأیید شده است [۳۵]. رفتار خوردگی پوشش‌های Al-Zn-Si و $Al-Zn-Si-3Mg$ روی ورق‌های فولادی در محلول NaCl با ارزیابی میکروساختار، آزمون‌های کاهش وزن و روش‌های الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفته شد. نتایج حاصل نشان داد که، برای

منابع و مراجع

- [۱] اشرفی زاده، ف، "مشخصه‌های متالورژیکی و مهندسی پوشش‌های آلیاژی روی و آلومینیوم"، همایش صنعتی ورق‌های فولادی پوشش‌دار؛ از تولید تا مصرف، ص ۱۲-۱، شهرکرد ۱۳۹۵.
- [۲] اشرفی زاده، ف، باطنی، ع، باقری، م، نوایی، م، عباسی، ش، طرقي نژاد، م، "تحلیلی بر لایه‌های بین‌فلزی در پوشش گالوانیزه گرم ورق فولادی"، سومین همایش مشترک انجمن مهندسی متالورژی و انجمن علمی ریخته‌گری ایران.
- [3] Tang, N. Y. "Discussion of Kinetics and Phase Transformation Evaluation of Fe-Zn-Al Mechanically Alloyed Phases", *Metall. Mater. Trans. A*, 28 A (11), 2433-2434 (1997).
- [4] Suwat Ploypech, Petch Jearanaisilawong, Yuttanant Boonyongmaneerat, "Crack initiation and propagation of galvanized coatings hot-dipped at 450°C under bending loads", *Surface & Coatings Technology* 206 (2012) 3758-3763.
- [5] Vittorio Di Cocco, Francesco Iacoviello, Laura D'Agostino, Stefano Natali, "Damage micromechanisms in a hot dip galvanized steel", *Procedia Structural Integrity* 3 (2017) 231-236.
- [6] Suwat Ploypech, Petch Jearanaisilawong, Yuttanant Boonyongmaneerat, "Influence of thickness of intermetallic layers on fracture resistance of galvanized coatings", *Surface & Coatings Technology* 223 (2013) 1-5.
- [7] قربانی، م، پوشش دادن فلزات، تهران: دانشگاه صنعتی شریف، مؤسسه انتشارات علمی، ۱۳۷۹.
- [8] Thanh Nam Vu. "Selective dissolution from Zn-Al alloy coatings on steel", *Material chemistry. Universite Pierre et Marie Curie - Paris VI*, 2012. English.
- [9] S. Garcia- Villarreal, A. Arizmendi- Morquecho, A. Chavez- Valdez, J. A. Aguilar- Martinez, M.A Esneider- Alcala, and L. Falcon- Franco, "Effect of Cooling Rate on the Microstructure of Al-Zn Alloys with Addition of Silicon as Nanocomposite", *Advances in Materials Science and Engineering*, (2013).



[10] Saeed Farahany, Low Hai Tat, Esah Hamzah, Hamid Reza Bakhsheshi-Rad, M.H. Cho, "Microstructure development, phase reaction characteristics and properties of quaternary Zn-0.5Al-0.5Mg-xBi hot dipped coating alloy under slow and fast cooling rates", *Surface & Coatings Technology* 315 (2017) 112-122.

[11] Xu, Bao J, "Nucleation and growth of 55%Al-Zn alloy on steel substrate", PHD thesis, Faculty of Engineering, University of Wollongong, Australia, 2005.

[12] J. Zou, X. Z. Liao, X. F. Duan, Y. Durandet and D. J. H. Cockaynet, "TEM study of intermetallic phases in 55Al-Zn coatings", *Microscopy ipen.br-* 1998, Vol 2.

[۱۳] صفایی راد، م، "تأثیر پارامترهای تولید بر خواص مکانیکی و شکل پذیری ورق گالوانیزه گرم"، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۸۴.

[14] A.R. Marder, "The metallurgy of zinc-coated steel", *Progress in Materials Science* 45 (2000) 191-271.

[15] REX Y. CHEN and DANIEL YUEN, "Microstructure and Crystallography of Zn-55Al-1.6Si Coating spangle on steel", *The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International* 2012, DOI: 10.1007/s11661-012-1259-5.

[16] Meng Song, Yunli Feng and Jingbo Yang, "Study on Manufacturing Process and Applying of Galvalume", *Materials Science Forum Vols. 704-705* (2012) pp 1406-1409.

[17] A. Bakhtiari, M. R. Toroghinejad, F. Ashrafzadeh, "THE EFFECT OF ZINC BATH TEMPERATURE ON THE MORFOLOGY, TEXTURE AND CORROSION BEHEAVIUR OF INDUSTRIALLY PRODUCED HOT-DIP GALVANIZED COATINGS", *Metall. Mater. Eng. Vol 20* (1) 2014 p. 41-52.

[18] J. D. Culcasi, P. R. Sere, C. I. Elsner, A. R. Disarli, "Control of the growth of zinc-iron phases in the hot-dip galvanizing process", *Surface and Coatings Technology* 122 (1999) 21-23.

[19] C.W Hsu, K.K Wang, L. Chang, D. Gan, Y.L. Chang, H.Y. Liang, H.P. Wang, "Formation of Fe₂Al₅-xZnx intermetallic crystals at the Fe-Zn interface in hot-dip galvanizing", *materials characterization* 137 (2018) 186-200.

[20] S. Peng, S. K Xie, J.T Lu, L.C Zhang, "Surface characteristics and corrosion resistance of spangle on hot-dip galvanized coating", *Journal of Alloys and Compounds* 728 (2017) 1002e1008.

[21] S. Peng, S.K. Xie, Y.M. Yang, G.Y. Xiao, J.T. Lu, L.C. Zhang, "Aluminum and antimony segregation on a batch hot-dip galvanized", *Journal of Alloys and Compounds* 694 (2017) 1004e1010.

[22] H. Peng, G. Wu, W. Peng, B. Cao, J. Zhang, "The effect of silicon on spangle size in hot-dipped 55 wt%Al-Zn coatings", *Surface & Coatings Technology* 327 (2017) 110-117.

[23] X. F. Lai, H. P. Peng, J. H. Wang, C. J. Wu, H. Tu, Y. Liu and X. P. Su, "Effect of La on intermetallic layer of galvalume", *Surface Engineering*, Taylor & Francis- 2013.

[24] Yang Dong, Chen Jianshe, Han Qing, Liu Kuiren, "Effect of lanthanum addition on corrosion resistance of hot-dipped galvalume coating", *Journal of Rare Earths*, VOL. 27, No. 1, Feb. 2009, p. 114.

[25] Manxiu Zhao, Yangsheng Cai, Fucheng Yin, Yongxiong liu, Zhi Li, Qiong Yang, "Effect and controlling mechanism of vanadium on Fe- Al interface reaction in Al- Zn bath", *Surface & Coating Technology* 306 (2016) 408-417.

[26] Haoping Peng, Xuping Su, Zhi Li, Jianhua Wang, Changgun Wu, Hao Tu, Xiaofeng Lai, "Synergistic effect of Cu and Si on hot-dipping galvalume coating", *Surface & Coatings Technology* 206 (2012) 4329-4334.

[27] Wei Liu, Mou-Cheng Li, Qun Luo, Hong-Qiang Fan, Jie-Yu Zhang, Hu-Sheng Lu, Kuo-Chih Chou, Xun-Li Wang, QianLi, "Influence of alloyed magnesium on the microstructure and long-term corrosion behavior of hot-dip Al-Zn-Si Coating in NaCl solution", *Corroton Science* 104 (2016) 217-226.

[28] Shiwei Li, Bo Gao, Ganfeng Tu, Liang Hu, Shuchen Sun, Guanglin Zhu, Shaohua Yin, "Effects of magnesium on the microstructure and corrosion resistance of Zn-55Al-1.6Si Coating", *Construction and Building Materials* 71 (2014) 124-131.

[29] Z. Chen, C. T. Peng, Q. Liu, R. Smith, D. Nolan, "A new quaternary phase observed in a laser treated Zn-Al-Mg-Si Coating", *Journal of Alloys and Compounds* 589 (2014) 226-229.

[30] Pengfei Sun, Xiaou Jin, Yifan Hu and Junpin Lin, "Isothermal Corrosion Behaviors of Ti-Al-Nb Alloys in Liquid Zn-55Al-1.6Si (wt.%)", *Materials Science Forum Vols 747-748* (2013) pp 69-76.

[31] Yu Sugawara, Kohei Araake, Izumi Muto, Michiyasu Takahashi, Masamitsu Matumoto and Nobuyoshi Hara, "Effect of Phosphate and Chromate Pigments on Sacrificial Corrosion Protection by Al-Zn Coating and Delamination Mechanism of Pre-painted Galvalume Steel", *ISIJ International*, Vol. 56 (2016), No. 12, pp. 2267-2275.

[32] N. Coni, M.L. Gipiela, A.S.C.M. Doliveira, P.V.P. Marcondes, "Study of the Mechanical Properties of the Hot Dip Galvanized Steel and Galvalume", *J. of the Braze. Soc. Of Mech. Sci. & Eng. Vol. XXXI*, No. 4, October-December 200.

[33] A. Pritzel dos Santos, S.M. Manhadosco, J.S. Rodrigues, L.F.P. disk, "Comparative study of the corrosion behavior galvanized, galvanized and Zn55Al coated interstitial free steels", *Surface & Coating Technology* 279 (2015) 150-160.

[34] Xian Zhang, Inger Odnevall Wallinder & Christofer Leygraf, "Atmospheric corrosion of Zn-Al coatings in a simulated automotive environment", *Surface Engineering*, DOI: 10.1080/02670844.2017.1305658.

[35] های گالوالوم و گالوانیزه گرم، دانشکده ای مقاومت به خوردگی و رفتار تریبولوژیکی پوشش زاده. ف، "ارزیابی مقایسه بانثی. ف، اشرفی 1396 مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان،

[36] W. Liu, Q. Li, M.C. Li, "Corrosion behaviour of hot-dip Al-Zn-Si and Al-Zn-Si-3Mg coatings in NaCl solution", *Corrosion Science* 121 (2017) 72-83.



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

محسن حسن‌زاده، دانشجوی مهندسی مواد دانشگاه صنعتی اصفهان

چکیده:

این مقاله به‌منظور 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 به‌منظور 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 امیدوارکننده‌ای داشته است. هر چند مطالعات در این زمینه سابقه طولانی دارد اما امروزه با توسعه فناوری‌هایی نظیر میکروسکوپ‌های الکترونی و رایانه‌ها، درب‌های جدیدی به روی تحقیقات در این حیطه گشوده شده‌اند.

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

۱- مقدمه

کشش عمیق ورق را با مشکل مواجه خواهد کرد. البته این آخال در حین ماشین کاری موجب خوش تراشی فولاد می شود [۱-۳]. پیر و همکارانش نشان دادند که برای عملیات کلسیم پربازده 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 می شود که نقطه ذوب آن بالا رفته و عملیات کلسیم بی فایده می شود [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 گرید از فولادها یکی از چالش های پژوهشگران امروزی می باشد [۳].

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 بهینه ترین نوبت قرار گیرد. در طول دهه های 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 قسمت های بعد به برخی از آنها اشاره خواهد شد.

گوگرد اغلب به عنوان یک ناخالصی مضر در فولاد محسوب می شود. البته هیچ چیز مطلقاً نامطلوب نیست، چراکه در برخی موارد حضور گوگرد اثرات کاربردی نظیر خوش تراشی 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 می برد. حضور گوگرد حین انجماد خطر ترک انجمادی را با تشکیل ترکیبات زود ذوب سولفیدی، افزایش می دهد. لذا قطعات ریخته گری را معیوب و در مواردی نظیر ریخته گری مداوم، خطر پارگی پوسته انجمادی و توقف خط را تشدید می کند. همچنین این ترکیبات زود ذوب، قابلیت عملیات حرارتی فولاد را نیز از بین می برند. در قطعه منجمد شده این فازها همانند فازهای اکسیدی نقش آخال را نیز ایفا می کنند. 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 می کند، اما در مواردی نظیر ورق فولادی بالأخص ورق سرد نورد شده، پس از نورد تمامی آخال ها از جمله MnS کشیده شده و نهایتاً ورقی با خواص ناهمگن به دست می آید که در ادامه، عملیاتی نظیر خم کاری و



1. ultra low sulfur

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].

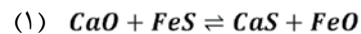
فرآیند گوگردزدایی در صنعت آهن و فولاد از دو طریق گوگردزدایی از چدن اشباع از کربن، خروجی کوره بلند و یا گوگردزدایی از فولاد کشته، انجام می‌گیرد. همان‌طور که از واکنش ۱-۲ پیداست، حضور اکسیژن در سیستم واکنش را به سمت چپ باز می‌گرداند. لذا گوگردزدایی تا مقادیر بسیار پایین بایستی در محیط احیایی با حداقل اکسیژن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

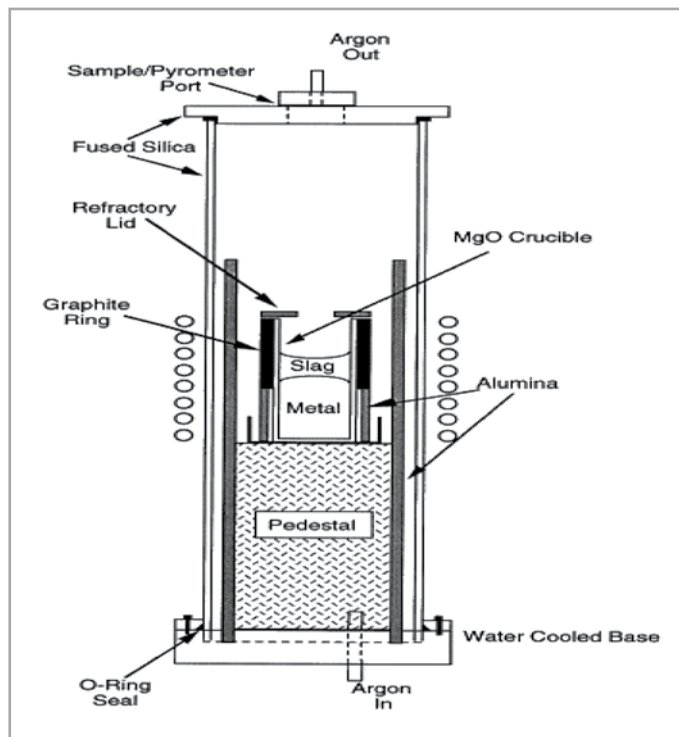
۲- روش‌های متداول گوگردزدایی

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]:



واکنش‌دهنده‌ها و فرآورده‌های واکنش فوق می‌توانند در شرایط فیزیکی و شیمیایی مختلفی قرار داشته باشند. از این رو مکانیزم‌های مختلفی می‌توانند

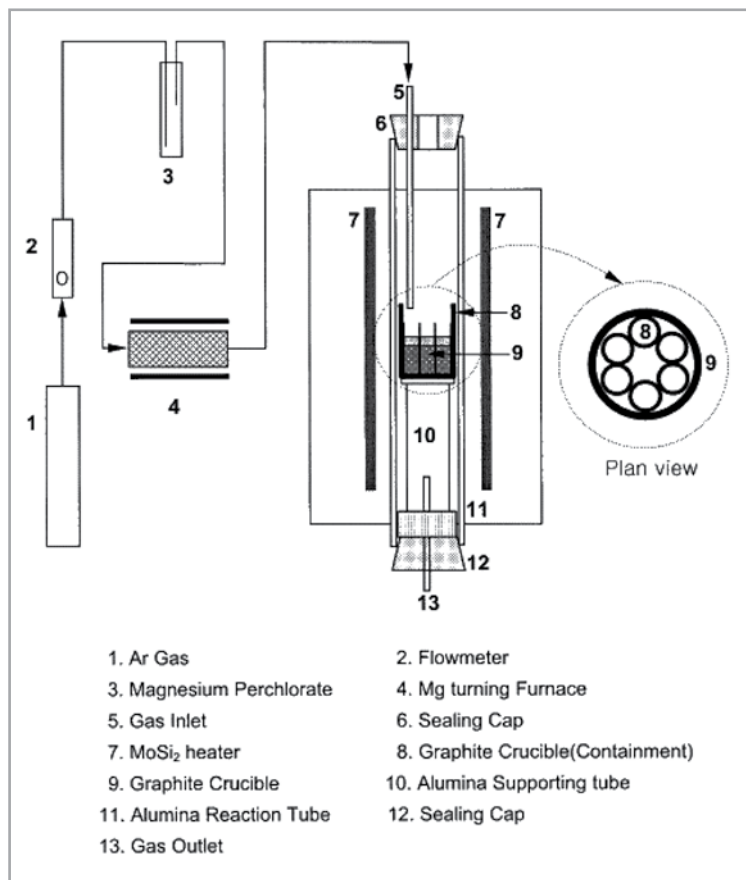




شکل ۱: شماتیک کوره القایی و تجهیزات استفاده شده در مطالعه فرآیند گوگردزدایی از چدن مذاب توسط فروهان و همکارانش [۷].

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





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

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 گوگردزایی 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) به‌منظور گوگردزایی به صورت کلوخه‌ای به کوره بلند افزوده می‌شود [۵].

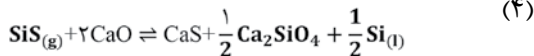
فروهان و همکارانش [۷] با طراحی آزمایش‌هایی بر روی گوگردزایی از چدن مذاب، ثابت کردند که حضور FeO در سرباره و مذاب هم از نظر تعادل ترمودینامیکی امکان کاهش گوگرد را تا مقادیر پایین محدود و هم از نظر سینتیکی سرعت فرآیند را کند می‌کند. وی گزارش کرد که حضور سیلیسیم در مذاب، نقطه مقابل FeO بوده و با حذف اکسیژن به گوگردزایی

در دهه‌های گذشته پژوهش‌ها به‌طور ساده و اکثراً با آنالیز عنصری انجام می‌شدند، اما امروزه با توسعه فن‌آوری‌های آنالیز مواد نظیر میکروسکوپی‌های 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 گوگردزایی ۳-۱- گوگردزایی با کلسیم

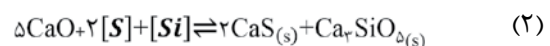
کلسیم به عنوان گوگرد زدا از فولاد مذاب دارای پایدارترین سولفید است [۵]. نقطه ذوب CaS حدود ۲۵۲۵ درجه سانتی‌گراد است. لذا در حالت خالص و شرایط فولادسازی به صورت جامد می‌باشد. گوگردزایی با کلسیم می‌تواند به صورت تزریق پودر آمیزان کلسیم-سیلیسیم (CaSi) یا کلسیم-فریت (CaFe) توسط لانس و گاز حامل نیتروژن یا آرگون و یا تزریق وایرهای حاوی گرانول‌های این ترکیبات

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:

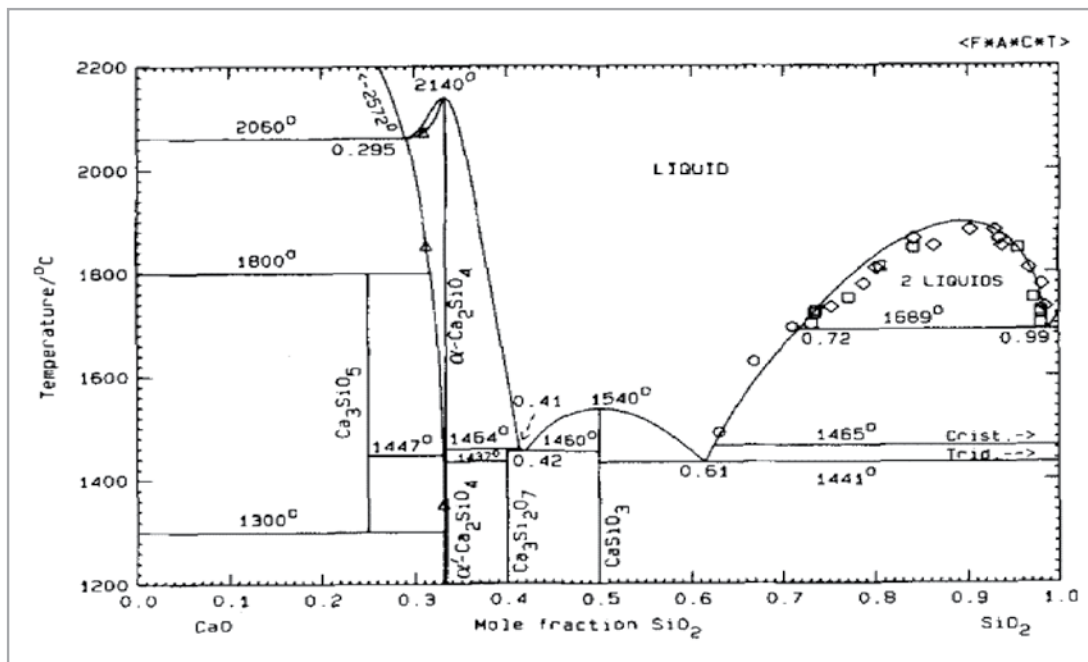


این در حالیست که آلومینیوم با تشکیل آلومینات کلسیم، که دمای ذوب آن پایین‌تر از دمای مذاب است، مانعی جامد با نفوذپذیری اتمی کم بر سر راه ادامه واکنش قرار نمی‌دهد. همچنین میتسو، فروهان و چندی دیگر از محققین ثابت کردند که اگر آلومینیوم از قبل به مذاب اضافه شده باشد؛ اثر بهتری نسبت به اضافه شدن آن به صورت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

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 گوگردزایی پرداخته بودند [۱۱-۱۵]. به‌طور 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:

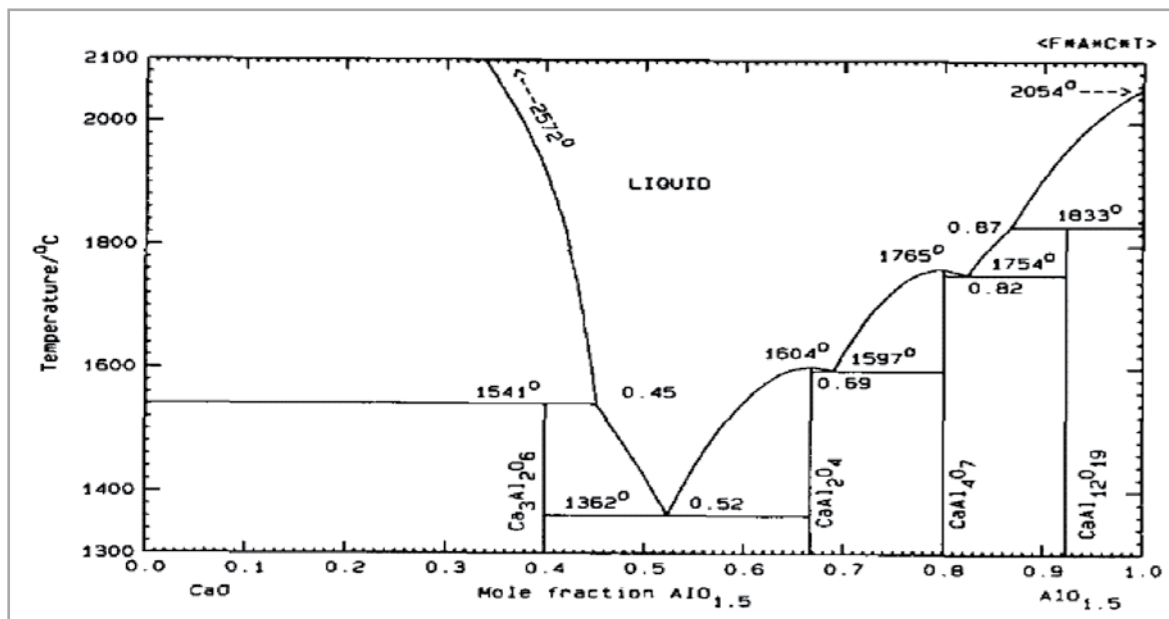


همچنین واکنش گوگردزایی با سیلیسیم به‌گونه‌ای است که ابتدا بایستی SiS که دارای فشار بخار بالایی بوده و در دمای فرآیند به صورت بخار است، تشکیل شده و سپس این ترکیب با اکسید کلسیم وارد واکنش شود. فروهان گزارش داد که اگر چدن سیلیسیم دار



شکل ۳: نمودار فازی CaO-SiO_۲ [۱۶].





شکل ۴: نمودار فازی $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ [۱۶].

سرعت فرآیند به مراتب بیشتر از دمای ۱۳۵۰ درجه سانتی‌گراد است (شکل ۵). او این اتفاق را به همان نقطه ذوب آلومینات کلسیم مرتبط دانست [۱۱]. چرا که در ۱۳۵۰ درجه سانتی‌گراد ترکیب مذکور جامد است. مقدار مناسب آلومینیوم برای پاتیل ۲۵۰ تنی ۰/۰۰۵ درصد به اضافه مقداری جهت جبران سوخت‌وساز توسط میتسو پیشنهاد شد. فروهان نیز مقدار بهینه ۰/۱۵ تا ۰/۳ درصد آلومینیوم را در شرایط آزمایش خود گزارش داد.

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 پودر، پیشرفت واکنش را آهسته می‌کند.

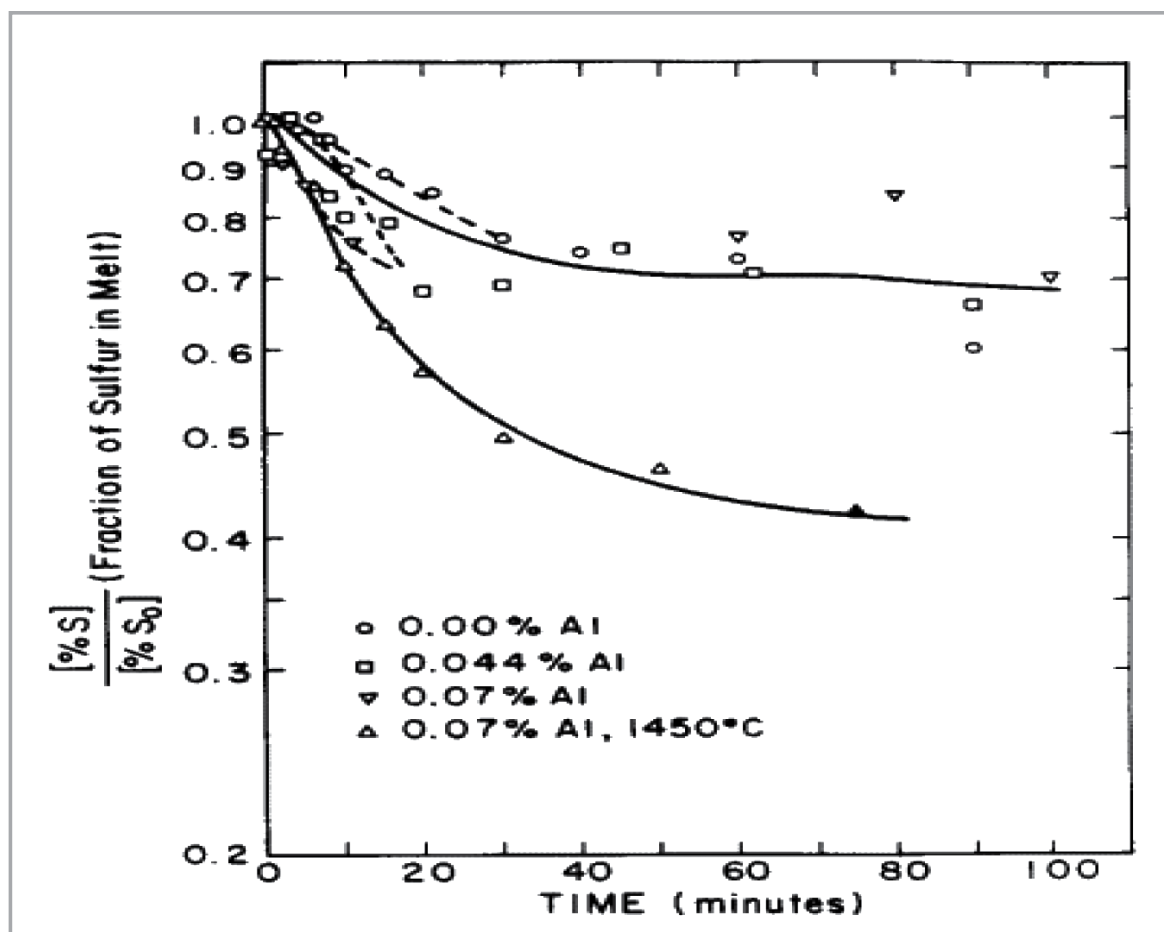
به علاوه فروهان به این نتیجه رسید که در حالت آلومینیوم از پیش اضافه شده به مذاب چدن نیز اگر دمای مذاب ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد باشد؛



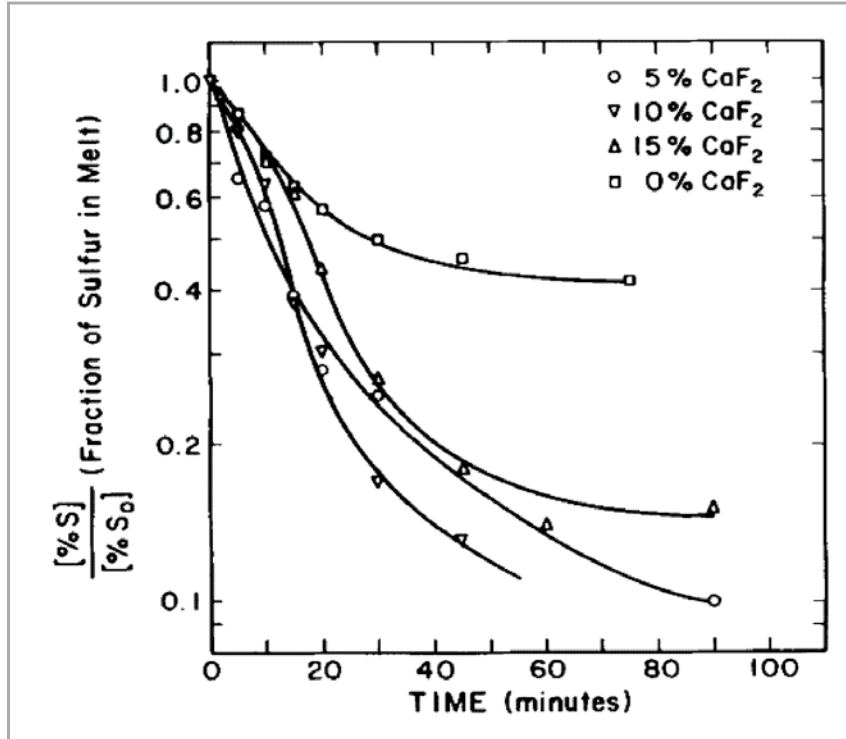
نظر ترمودینامیکی می‌توانند عمل گوگردزدایی را انجام دهند [۵ و ۴]. هر چند که استفاده از برخی از این مواد اثرات تخریبی بر روی محیط زیست گذاشته و معمولاً مورد استفاده صنایع نمی‌باشند.

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 F_2Ca_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).

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

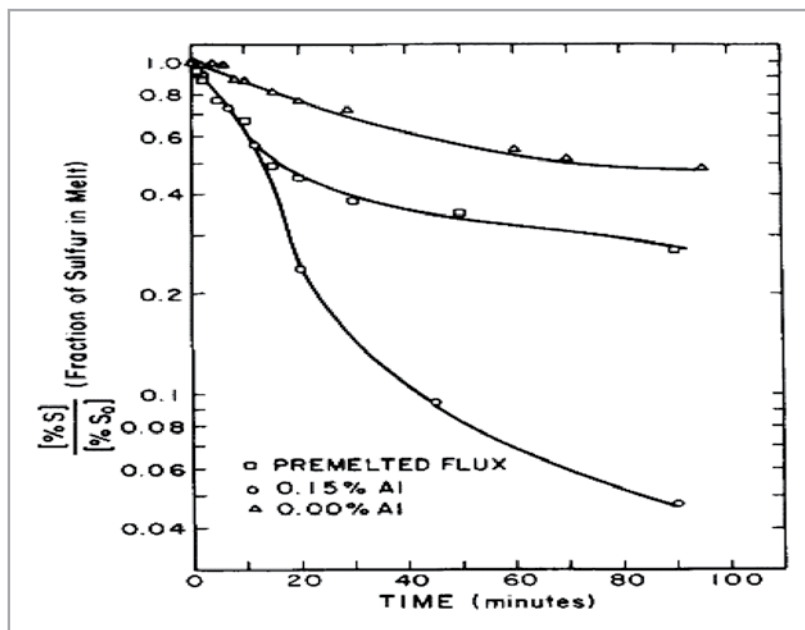


شکل ۵: نمودار پیشرفت واکنش گوگردزدایی از چدن اشباع از کربن و آلومینیوم محلول با پودر آهک در دمای ۱۳۵۰ درجه سانتی‌گراد [۱۱].



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

همچنین وی با بررسی سینتیک گوگردزدایی فلاکس کلسیم آلومینات گداخته 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 گداخته کلسیم آلومینات و نیز نمونه دارای آلومینیوم محلول توسط پودر آهک در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد.

سطح واکنش توسط SEM-EDS به نتایج نظیر سرعت نفوذ بالاتر گوگرد در نمونه آلومینیوم دار دست یافته‌اند.

با توسعه شبیه‌سازی رایانه‌ای افرادی هم چون پیتس و همکارانش فرآیند گوگردزدایی با سرباره بازی در LF را مطالعه کرده‌اند. او پیش‌بینی کرد که لایه منسجم سرباره، سرعت دمش بالاتر و چشم سرباره (محل خروج گاز دمش در سرباره) باریک‌تر باعث افزایش سرعت فرآیند خواهند شد [۹].

۲-۳- 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 ، بازیسیته 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].

وی به‌منظور اثبات کنترل‌کنندگی سطح تماس و نوع فاز تشکیل شده آزمایشی جهت گوگردزدایی از چدن حاوی زیرکونیوم انجام داد. زیرکونیوم عنصری فعال‌تر از آلومینیوم بوده و اکسیژن محلول را نسبت به آن به میزان بیشتری کاهش می‌دهد. اما نتیجه‌ای که حاصل شد آن بود که سرعت از حالتی که آلومینیوم در مذاب باشد پایین‌تر است. چرا که ترکیبی که پس از واکنش تشکیل می‌شود نقطه ذوب بالاتری داشته و لذا سطح تماس واکنش از نوع جامد خواهد بود [۱۱]. در حالتی که آهک با فلاکس‌هایی ترکیب شود، اکتیویته آن کاهش می‌یابد. به همین منظور اگر آهک تنها منشأ اکسیژن در نظر گرفته شود، پارامتر ظرفیت سولفیدی سرباره به صورت زیر تعریف می‌شود [۵ و ۴]:

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

به‌طوری که γ ضریب اکتیویته و K' ثابت تعادل واکنش با فرض برابر بودن اکتیویته گوگرد محلول در آهن با درصد وزنی آن می‌باشد. نتیجه آن که ظرفیت سولفیدی سرباره تابع اکتیویته آهک، معکوس ضریب اکتیویته سولفید کلسیم و ثابت تعادل واکنش می‌باشد. اخیراً با توسعه میکروسکوپ‌های الکترونی، پژوهشگران به بررسی سطوح واکنش پرداخته‌اند. مثلاً سونگی و دانگ [۱۹] با شناورسازی توده‌ای از آهک در مذاب چدن حاوی سیلیسیم و نیز مذاب حاوی آلومینیوم در درصدهای مختلف گوگرد محلول و بررسی



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 [۲۴-۲۰]. 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 کوئنچ 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 گوگردزدایی مؤثرتری با آهک نیز اتفاق می‌افتد و هزینه‌ها کاهش می‌یابد. با مقایسه نتایج، وی گزارش داد که مناسب‌ترین ترکیب ۳۰-۲۰ منیزیم و ۸۰-۷۰ آهک می‌باشد.

منیزیم فلزی گران بهاست. به‌منظور کاهش هزینه‌های فرآیند، تحقیقاتی بر روی گوگردزدایی با منیزیم توسط احیاء در محل منیزیا توسط کربن و درصدی آلومینیوم نیز انجام شده است. جیان یانگ و همکارانش [۲۱ و ۲۰] 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 گوگردزدایی را با آن انجام داده‌اند. وی ذکر نموده که افزایش دما باعث بازگشت واکنش گوگردزدایی می‌گردد؛ چراکه گوگردزدایی 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 گوگردزدایی از چدن خام اشباع با کربن و یا فولاد می‌باشد. هر چند در چدن خام به دلیل محیط شدیداً احیایی 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



از منیزیم 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.

به عنوان گوگرد زدا استفاده کرد. هر چند احتمال تبخیر آن‌ها از نظر اپراتوری و محیط زیست مشکل‌ساز است. اگر به سرباره آهنی 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

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.
- [۵] 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. Shoji, 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 Thermodynamic 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 whit 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 whit Magnesium Vapor Produced In-Situ by
- [22] Aluminothermic Reduction", ISIJ International, Vol. 42, No. 7, pp. 685-693, 2002.
- [24] D.Lindstrom, P.Nortier, D.Sichen, "Functions of Mg and Mg-CaO Mixtures in Hot Metal Desulfurization", Steel Research int., 2013.
- [25] G.A.Irons, R.I.L.Guthrie, "the Kinetics of Molten Iron Desulfurization Using Magnesium Vapor", Metall. Trans. B, 1981.
- [26] 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.



مروری بر تکنولوژی تولید کک سوزنی مورد استفاده در ساخت الکترودهای گرافیتی کوره قوس الکتریک و ارزیابی بازار مصرف آن در داخل کشور

محسن علی زاده ۱، مهدی علی زاده ۲ و شهرام عباسی ۳
 ۱- دانشجوی دکتری دانشکده مهندسی مواد دانشگاه صنعتی مالک اشتر اصفهان
 ۲- دانشیار دانشکده مهندسی مواد دانشگاه صنعتی اصفهان
 ۳- مدیر تحقیق و توسعه شرکت فولاد مبارکه اصفهان



چکیده

انبساط حرارتی (CTE) کم‌تر از $(1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C})$ اشاره نمود. کک سوزنی از پسماندهای سنگین نفتی طی فرایند کک‌سازی تأخیری و پس از آن فرایند کلسیناسیون توسط کوره دوار تولید می‌شود. از جمله مهم‌ترین شاخص‌های کیفی پسماند نفتی مورد نیاز شامل گوگرد کم‌تر از یک درصد وزنی، خاکستر کم‌تر از 0.3% درصد وزنی و درجه آروماتیکی حدود 65% درصد وزنی با کربن کنرادسون (CCR) بین ۸ الی ۱۰ درصد وزنی است.

کلمات کلیدی: کک سوزنی، کک‌سازی تأخیری، الکتروده گرافیتی، فولاد، پسماند نفتی، کوره قوس.

با توجه به استراتژیک بودن تأمین الکتروده کوره قوس در صنایع فولادسازی داخل کشور، بومی‌سازی ساخت الکتروده به عنوان یکی از طرح‌های ویژه جهت توسعه تولید فولاد کشور مدنظر قرار گرفته است. ماده اولیه اصلی الکتروده گرافیتی، کک سوزنی (نیدل کک) است که از سنتز پسماندهای سنگین نفتی یا محصولات جانبی حاصل از تولید کک متالورژی با مشخصات کیفی موردنظر و به روش کک‌سازی تأخیری تولید می‌شود. از جمله شاخص‌های اصلی کیفی این کک می‌توان به گوگرد کم‌تر از 0.5% درصد وزنی، شاخص بافت نوری (OTI) حدود ۳۰ و ضریب

جدول ۱- مشخصات فنی کوره قوس AC [۲]

ردیف	مشخصه	مقدار
۱	قطر کوره (m)	۶ الی ۸
۲	جریان (kA)	۵۰ الی ۷۰
۳	ولتاژ (V)	۱۵۰۰ الی ۶۰۰
۴	دمای ذوب (°C)	۱۶۲۰ الی ۱۶۸۰
۵	زمان (min)	۵۰ الی ۸۰
۶	زمان پاور (min)	۴۲ الی ۷۵
۷	انرژی الکتریکی مصرفی (kWh/t)	۳۵۰ الی ۵۵۰
۸	مقدار کل مصرف انرژی (kWh/t)	۶۰۰ الی ۷۰۰
۹	مصرف الکتروود (kg/ton)	۲/۱ الی ۸/۲

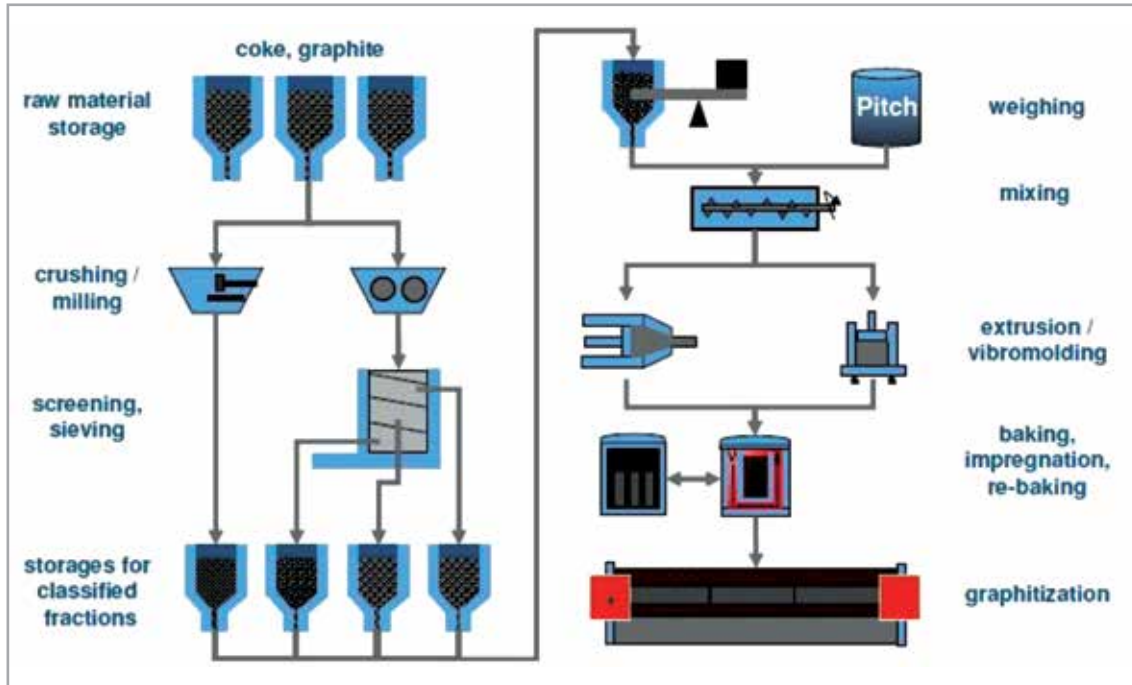
برای صنایع فولادسازی محسوب می‌شوند. به طوری که میزان مصرف آن برای تهیه هر تن فولاد بین یک الی ۳ کیلوگرم است. این دامنه زیاد در مقدار مصرف الکتروود علاوه بر اینکه به شرایط عملیاتی و تناژ کوره وابسته است، به کیفیت الکتروود نیز بستگی دارد. همچنین به طور تجربی در صنایع فولادسازی برآورد شده است که در هر بار ذوب‌گیری معمولاً بین ۳۰۰ الی ۵۰۰ میلی‌متر از طول نوک الکتروود کاسته می‌شود. بنابراین، این الکتروودها که دارای طول ۱/۵ الی ۲/۵ متر و قطرهای متفاوت (بسته به تناژ کوره) هستند به طور خوردکار با هر بار ذوب‌گیری به سمت پایین حرکت می‌کنند، تا فاصله بین نوک الکتروود تا سطح شارژ ثابت باقی بماند.

۱- کاربرد کک سوزنی در ساخت الکتروودهای گرافیتی

کوره‌های قوس الکتریکی از سه جزء اصلی بدنه، سقف و الکتروود گرافیتی^۱ تشکیل شده است. این کوره‌ها عمدتاً به دو سامانه برجسته جریان متناوب (AC) و مستقیم (DC) تقسیم‌بندی می‌شوند [۱]. در کوره‌های جریان متناوب، سه الکتروود گرافیتی داخل کوره قرار می‌گیرد و در جریان مستقیم تنها از یک الکتروود استفاده می‌شود که وظیفه هدایت جریان الکتریکی را به عهده دارند [۱]. در جدول ۱ مشخصات کاری کوره قوس از نوع AC مشخص شده است [۲]. کار الکتروود انتقال جریان از الکتروود به سمت بار کوره و تولید حرارت از طریق ایجاد قوس الکتریکی است. این الکتروودها که در حین کار در کوره در اثر اکسیداسیون، تصعید و شکستگی از بین می‌روند، یک ماده مصرفی



1- graphite electrode



شکل ۱- مراحل ساخت الکتروگرافیتی [۲].

۶۰۰ درجه سانتی‌گراد است و کک کلسینه‌شده با حرارت‌دادن کک خام تا دمای ۱۲۰۰ الی ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌دست می‌آید. با این وجود کک‌های دیگری مانند کک قیرقطران و متالورژی وجود دارند که کک قیر قطران اولین محصول صنعتی کربنیزاسیون قیر قطران و کک متالورژی از فرایند کربنیزاسیون ذغال‌سنگ در دمای بیش از دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌دست می‌آید.

سه تکنولوژی بستر سیال^۷، کاهش گرانبروی^۸ و کک‌سازی تأخیری^۹ در دنیا جهت ساخت کک استفاده می‌شود. یکی از مهم‌ترین و معمول‌ترین روش‌های تولید کک در دنیا کک‌سازی تأخیری^{۱۰} است. تاکنون روش کک‌سازی تأخیری جزء بهترین روش‌های اقتصادی بهره‌برداری از برش‌های سنگین نفتی است [۳]. به‌طوری که در سال ۱۹۹۸ برآورد شده که در بین کل ۵۵ واحدهای تولید کک در آمریکا حدود ۴۹ مجموعه از آن دارای تکنولوژی کک‌سازی تأخیری می‌باشند [۴]. در بیش‌تر واحدهای کک‌سازی تأخیری در دنیا به‌دلیل ارزش اقتصادی کم کک، تولید کک در مقایسه با دیگر محصولات (مایع و گاز) در حداقل مقدار کنترل می‌شود. با این وجود، در رابطه با کک سوزنی به دلیل قیمت بالای آن شرایط عملیاتی تولید به سمت افزایش بازدهی تولید کک برنامه‌ریزی می‌شود. کک‌سازی تأخیری یک فرایند کراکینگ^{۱۱} در پالایشگاه‌های نفت است که پسماندهای نفتی را به محصولات مختلف مایع، گاز و کک نفتی تبدیل می‌کند

عبور جریان الکتریکی و دمای کاری بسیار بالا در الکتروگرافیتی، تکنولوژی ساخت این قطعات را در جایگاه ویژه‌ای قرار می‌دهد. در شکل ۱ روند تولید الکتروگرافیتی نشان داده شده است [۲]. مشاهده می‌شود که ماده کربنی (کک سوزنی^۱) پس از خردایش و عبور از سرنده، در دانه‌بندی‌های مختلف تقسیم‌بندی می‌شوند. سپس در مرحله بعد کک دانه‌بندی‌شده همراه با چسب (قیر) به خوبی مخلوط و اکستروژد می‌شوند. به منظور افزایش خواص فیزیکی و کاهش تخلخل الکتروگرافیتی خام عملیات تلقیح^۲ انجام می‌شود که پس از آن فرایند گرافیت‌کردن صورت می‌گیرد. امروزه جهت کاهش مصرف الکتروگرافیتی و جلوگیری از اکسیداسیون سطح الکتروگرافیتی مرحله‌ای دیگری به نام پوشش‌دهی اضافه شده است.

۲- کک‌سازی تأخیری

۲-۱- معرفی تکنولوژی

کربن در کک به‌شدت منظم و محصول تجزیه حرارتی مواد آلی است که در طول فرایند کربنیزاسیون^۳ از حالت مایع یا مایع بلوری (مزوفاز) عبور نموده و تبدیل به کربن غیرگرافیتی شده است. کک را می‌توان از دو منبع نفتی و قیرقطران به‌دست آورد که کک تهیه‌شده از تجزیه حرارتی مواد نفتی، پترولیوم کک^۴ نامیده می‌شود و خود به دو دسته خام^۵ و کلسینه‌شده^۶ تقسیم می‌شود. کک خام اولین محصول ناشی از تجزیه ترکیبات کربنی در دمای زیر

1- needle coke 5- green coke 9- delayed coker
2 - impregnation 6- calcined coke 10- delayed coker
3 - carbonization 7- fluid-bed processes 11- cracking
4 - petroleum coke 8- Flexicoking

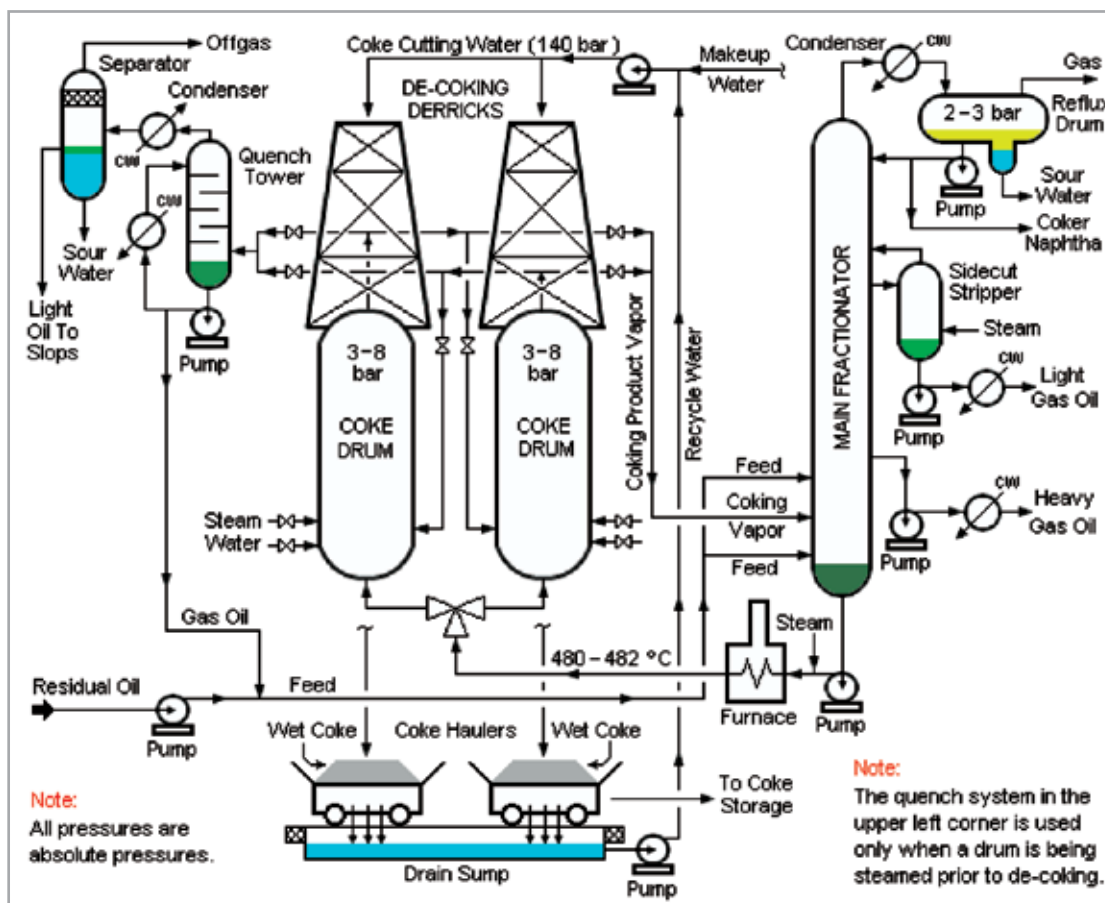


[۶]. سپس خوراک گرم‌شده از طریق لوله به درون درام خالی حرکت می‌کند. در ادامه خوراک با دمای حدود ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۴ بار وارد راکتور می‌شود که واکنش کراکینگ صورت می‌گیرد. بنابراین در این مرحله محصولات واکنش کراکینگ به‌صورت بخار از راکتور خارج و کک تولیدی در ته راکتور رسوب می‌نماید. به‌منظور انجام عملیات پیوسته معمولاً از دو درام استفاده می‌کنند، تا زمانی که یکی در حین کار است محصول کک درام دیگر تخلیه شود [۴]. سپس فرایند تخلیه کک یا کک‌زدایی خود در دو مرحله اصلی انجام می‌پذیرد. در مرحله اول توسط فشار آب سوراخ عمیقی در وسط بستر کک ایجاد می‌شود و در مرحله دوم کک‌های اطراف سوراخ خرد و به بیرون کشیده می‌شوند.

۲-۲- عوامل متغیر فرایند

به‌طور کلی، در فرایند کک‌سازی تأخیری سه پارامتر دما، فشار و مقدار نسبت برگشت مواد (TRP) وجود دارند که قابل تغییر است و نرخ تولید کک را کنترل می‌نمایند [۵]. با ثابت در نظر گرفتن نسبت

[۴]. واکنش کراکینگ به‌معنای کاهش وزن مولکولی هیدروکربن‌های سنگین از طریق شکسته‌شدن پیوندهای آن‌ها است. به‌طور کلی سه نوع واکنش در فرایند کک‌سازی تأخیری وجود دارد. هیدروژن‌زدایی^۱ که شامل کاهش اتم‌های هیدروژن از هیدروکربن آروماتیکی و نتیجه آن تولید رادیکال آزاد آروماتیکی میانی است (کراکینگ). واکنش بازآرایی^۲ که طی آن ساختار اسکلتی ماده تغییر می‌کند و یگ گروه از کربن از مولکول جدا شده و به کربن دیگر متصل می‌شود. بنابراین انجام این واکنش باعث شکل‌گیری ترکیبات آروماتیکی پایدار می‌شود. واکنش پلیمرزسیون که در آن ترکیبات آروماتیک به کک تبدیل می‌شوند [۵]. در شکل ۲ فرایند کک‌سازی تأخیری نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود خوراک توسط پمپ با فشار ۳۵ بار به برج جداساز تزریق می‌شود تا با محصولات گرم برگشتی از فرایند در داخل قسمت ته‌تانی برج جداساز با دمای ۳۶۰ الی ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد مخلوط شود [۳]. در ادامه خوراک در داخل کوره تونلی تا دمای حدود ۴۸۰ الی ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد با زمان اقامت حدود ۳ دقیقه گرم می‌شود



شکل ۲- طرح‌واره کلی فرایند کک‌سازی تأخیری.

- 1- dehydrogenation
- 2- rearrangement reactions
- 3- polymerization
- 4- recycle or throughput ratio

بالا به دلیل اینکه گاز فرگشتی به شدت کاهش یافته است، به همین دلیل باعث می‌شود که بافت جریان‌ی در مسیر جریان خروجی گاز به خوبی تشکیل نشود و ریزساختار تقریباً موزائیکی ایجاد شود [۸].

نرخ عملکرد یا بازیابی برابر با نسبت جریان حجمی خوراک به درام به جریان حجمی خوراک تازه به واحد کک‌سازی تأخیری است. تأثیر نرخ بازیابی در فرایند کک‌سازی مشابه با اثر فشار بر فرایند است. بنابراین، با افزایش نرخ بازیابی، گردش مجدد گازهای سنگین به کوره افزایش یافته و باعث افزایش تولید کک و گازهای سبک و کاهش بازدهی تقطیرهای میانی و گرفتگی لوله‌های کوره می‌شود. معمولاً TRP در واحد کک‌سازی تأخیری رایج بین ۱/۰ الی ۱/۲ است که در فرایند تولید کک سوزنی معمولاً حداکثر مقدار ممکن را اعمال می‌نمایند [۵، ۹]. از لحظه‌ای که درام از خوراک پر می‌شود زمان کک‌سازی تأخیری معمولاً ۲۴ ساعت به طول می‌انجامد. بازدهی کک در اندازه صنعتی عمدتاً حدود ۲۵ درصد است [۶].

۲-۳- محصولات

محصولات کک‌سازی تأخیری شامل گازها (مانند هیدروژن، نیتروژن و هیدروکربن‌های سبک)، تقطیر میانی (مانند نفتا و گازوئیل) و کک خام است. البته برخی از محصولات جانبی برج جداساز مانند نفت‌گاز که یک محصول جانبی از فرایند تقطیر میانی است می‌تواند به‌صورتی برگشتی با خوراک ابتدایی مخلوط

برگشتی و فشار، با افزایش دما، بازدهی کک کاهش و محصولات درام (مانند بخار و نفت‌گاز) افزایش می‌یابد. در صورتی که انجام فرآیند کک‌سازی در حداقل دما، باعث افزایش بازدهی کک می‌شود؛ اما در دماهای خیلی پایین واکنش کراکینگ به‌طور کامل انجام نمی‌شود و خروج مواد فرار بطور کامل انجام نخواهد شد [۵]. با افزایش فشار در فرایند کک‌سازی تأخیری و باقی‌ماندن هیدروکربن‌های سنگین در درام، بازده تولید کک افزایش می‌یابد. از طرف دیگر افزایش فشار گاز در داخل راکتور باعث می‌شود عملکرد حرکت حباب‌های گازی تشکیل‌شده در مزوفاز به منظور ایجاد یک آرایش غیر هم‌محوری دچار اختلال شود و در نتیجه از میزان ناهمسان‌گردی کک خام نیز کاسته شود. در صورتی که فشار پایین، باعث خواهد شد که بافت جهت‌دار جریان با آرایش غیر هم‌محوری تشکیل شود که باعث افزایش ناهمسان‌گردی کک سوزنی نهایی می‌شود [۷]. به بیان دیگر، فشار اثر زیادی بر فرگشتی گازی^۱ (گاز خروجی حاصل از فرایند) دارد [۸]. در فشارهای پایین (1 kg/cm^2) گازهای فرگشتی سریعاً از سامانه خارج می‌شوند و ویسکوزیته مزوفاز سریع زیاد می‌شود. بنابراین در این شرایط مزوفاز زمان کافی برای رشد پیدا نخواهد کرد و ریزساختار کاملاً موزائیکی ایجاد می‌شود. همچنین در فشارهای بالا حفرات در مزوفاز به‌صورت کره باقی می‌مانند و مانع از تشکیل ریزساختار جریانی غیرهمسان می‌شود [۸]. علاوه بر این در زمان انجماد کک در فشارهای



1 - gas evolution

Item	Green coke	Calcined coke
Moisture	6-14%	0.1%
Volatile matter	4-7%	0.5%
Sulfur	0.5-1.0%	0.5-1.0%
Silicon	0.02%	0.02%
Iron	0.013%	0.02%
Nickel	0.02%	0.03%
Ash	0.25%	0.4%
Vanadium	0.01%	0.02%
Bulk density	45-50 lb/ft ³ (720-800 kg/m ³)	42-45 lb/ft ³ (670-720 kg/m ³)
Real density		2.11 g/cm ³
Coefficient of thermal expansion (25-130°C), 1/°C		5 × 10 ⁻⁷

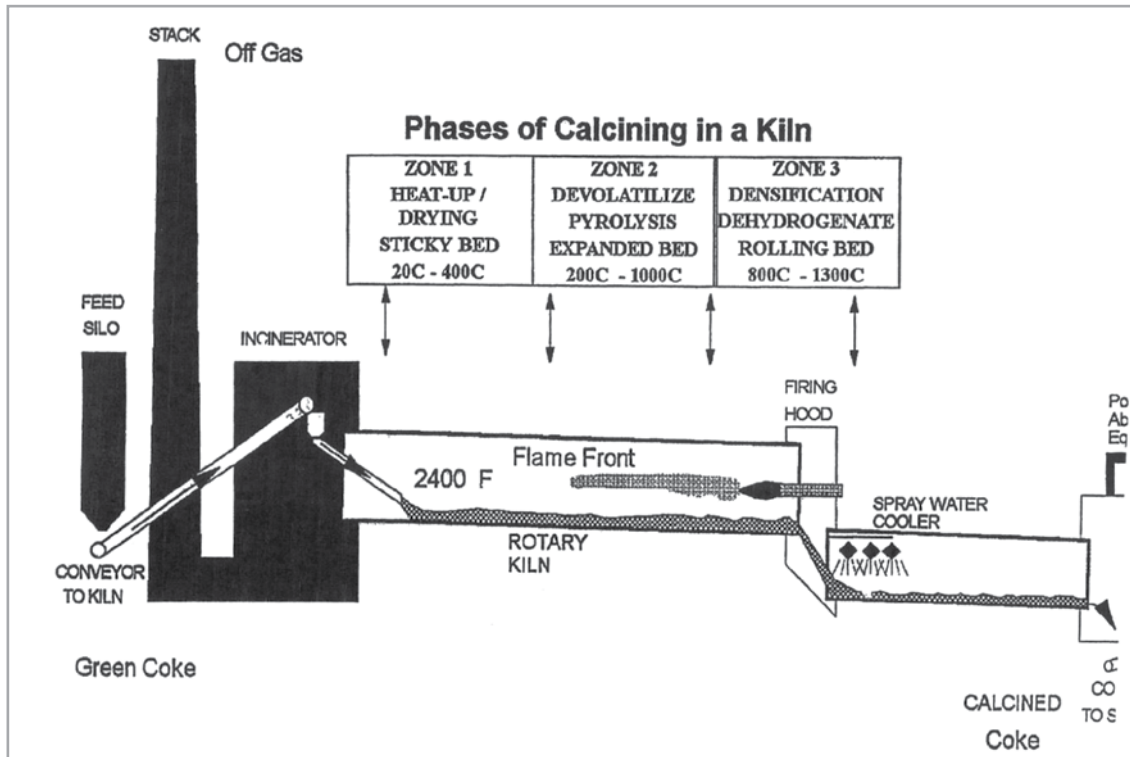
جدول ۲- مقایسه خواص شیمیایی و فیزیکی کک خام با کک کلسینه شده از نوع سوزنی [۳]

بویلر و گازی سازی کاربرد فراوان دارد. کک اسفنجی یک محصول میانی از کک سازی تأخیری است که مورفولوژی آن بین کک دانه ای و کک سوزنی است که به عنوان ساخت الکتروود آندی در صنایع آلومینیوم سازی استفاده می شود [۱۰]. کک سوزنی دارای ریزساختار جریانی است که عمدتاً برای ساخت الکترودهای گرافیتی در صنایع فولاد سازی به روش قوس الکتریکی کاربرد دارد. البته کک سوزنی که در این مرحله تشکیل می شود به عنوان کک خام شناخته می شود که ترکیب شیمیایی متفاوتی با کک کلسینه شده دارد که در جدول ۲ مشخص شده است [۳].

شود (به نسبت ۱ به ۵) که منجر به افزایش بازده فراوری (حدود ۵ درصد وزنی) کک خواهد شد. کک خام تولیدی بر اساس مقدار آسفالتین^۱ موجود در خوراکی که استفاده می شود به سه نوع دانه ای^۲، اسفنجی^۳ و سوزنی^۴ تقسیم بندی می شود. آسفالتین مواد هیدروکربن آروماتیکی با وزن مولکولی بسیار بالایی است که توسط عناصر گوگرد، اکسیژن، نیتروژن، وانادیوم و نیکل آلوده شده است. بنابراین مقدار آسفالتین خوراک برای تولید کک دانه ای، اسفنجی و سوزنی به ترتیب بایستی در حد زیاد، کم و بسیار ناچیز کنترل شود [۵]. کک دانه ای از دانه های کروی شکل با اندازه بین ۱ الی ۴ میلی متر تشکیل شده است و در صنایع سیمان سازی،



1 - asphalten
2 - shot coke
3 - sponge coke
4 - needle coke



شکل ۳- نقشه کوره کلسینه کردن کک خام [۱۲].

است. در منطقه اول که دما بین ۲۰۰ الی ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد است آب آزاد و ساختاری کک خام از بین می‌رود. در منطقه دوم با محدوده دمای ۲۰۰ الی ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد مواد فرار موجود در کک و در منطقه سوم (۱۰۰۰ الی ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد) هیدروژن موجود در کک حذف می‌شود. دمای کک کلسینه‌شده خروجی حدود ۱۲۰۰ الی ۱۳۵۰ درجه سانتی‌گراد است که پس از خروج توسط آب سریع سرد می‌شود. نرخ گرمادهی در کوره کلسیناسیون تقریباً ۳۰ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه است [۱۴].

۴- انواع خوراک

۴-۱- قیرهای قطران (CTP)^۴

کک سوزنی را عموماً توسط دو نوع خوراک شامل پسماندهای سنگین نفتی و قیرقطران ذغال‌سنگ می‌توان تهیه نمود [۱۵]. در دهه ۷۰ میلادی ژاپن برای اولین بار به تکنولوژی تولید کک سوزنی از CTP دست یافت. قطران مایع متراکمی است که از تقطیر زغال سنگ به‌دست می‌آید. قیر قطران محصول جانبی سنگین کوره‌های کک‌سازی تولیدکننده کک متالورژی است که معروف‌ترین ماده اولیه جهت تولید کک سوزنی به‌شمار می‌رود و دارای بازدهی بالایی (۳۰ الی ۸۰ درصد) است [۱۶، ۱۷]. یکی از نکات حائز اهمیت در سنتز کک سوزنی

۳- کلسیناسیون

کک خامی که از فرایند کک‌سازی تأخیری به‌دست می‌آید، هنوز یک ماده هیدروکربنی محسوب می‌شود [۱۱]. به همین منظور برای اینکه از کک به‌عنوان یک عنصر کربنی استفاده شود، باید فرایند پتروشیمی روی آن انجام شود که به این فرایند کلسیناسیون می‌گویند. در فرایند کلسیناسیون مواد فرار، گروه‌های متیل آزاد و هیدروژن متصل به حلقه‌های آروماتیک در کک خام خارج می‌شود و خواص فیزیکی کک مانند هدایت الکتریکی و ضریب انبساط حرارتی بهبود می‌یابد. بر این اساس کک خام در دمای ۱۳۰۰ الی ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد عملیات حرارتی می‌شود [۱۱]. جهت انجام فرایند کلسیناسیون از یکی از تکنولوژی‌های کوره دوار^۱، اجاقی دوار^۲، شافتی^۳ استفاده می‌شود [۱۲]. اولین کوره دوار کلسیناسیون کک خام در سال ۱۹۳۵ در شرکت Great Lakes Carbon استفاده شد. این کوره‌ها دارای لوله فولادی به طول ۳۰ الی ۸۵ متر و قطر ۲/۴ الی ۴/۴ متر بوده و داخل آن با مواد نسوز پوشیده شده است [۱۳]. این کوره دارای یک شیب ملایم بوده بطوریکه مواد با سرعت کمی به سمت جلو حرکت نمایند که زمان مقاومت این فرایند حدود ۴۰ الی ۶۰ دقیقه است. طرح‌واره کوره دوار کلسیناسیون کک در شکل ۳ نشان داده شده است [۱۲]. همان‌طور که مشخص است کوره از سه قسمت با پروفایل دمایی مختلف تشکیل شده

1 - rotary kiln
2- rotary hearth calciner
3 - shaft kiln
4- coal-tar pitch



می نمایند [۱۹]. اخیراً از CTP عموماً به‌عنوان چسب (حدود ۲۰ درصد CTP همراه با ۸۰ درصد کک سوزنی) و تلقیح‌کننده (اشباع‌کننده)^۱ در ساخت الکتروود استفاده می‌شود.

۲-۴- روغن دکانت کراکینگ کاتالیزوری بستر سیال (FCCDO)^۲

روغن‌های دکانت شکست کاتالیستی سیال نفتی که به آن CSO نیز گفته می‌شود، پسماندهای سنگینی هستند که توسط کراکینگ کاتالیستی خلاً، اتمسفری یا مخلوطی از هر دو تشکیل می‌شوند [۲۰]. این پسماندها که مقدار آن حدود ۳ الی ۷ درصد مقدار کل تولید واحد FCC است، کاربرد فراوانی جهت تولید کک سوزنی در جهان دارند. این فرایند پالایشگاهی (FCC) یکی از مهم‌ترین واحدها و فرآیندهای تبدیل کاتالیستی در جهان محسوب می‌شود که مواد سنگین و کم ارزش نفتی را به مواد سبک‌تر و با ارزش‌تر تبدیل می‌کند. عملکرد عمده

توسط CTP این است که در این نوع قیر، گروه‌های خطی کم بوده و واکنش‌پذیری آن کم‌تر می‌باشد. این موضع باعث می‌شود به علت ویسکوزیته بالای مزوفاز، عدم وجود شاخه‌های آلکیلی و عدم هیدروژن آروماتیکی کافی، تشکیل ریزساختار جهت‌دار کک سوزنی را با مشکل مواجه نماید. به همین منظور عمدتاً برای ساخت کک سوزنی از CTP از روش هم‌کربنیزاسیون استفاده می‌شود. این روش به صورتی است که CTP با ماده‌ای که نفتنیک بیش‌تری داشته باشد ترکیب می‌شود.

امروزه بخاطر رعایت مسائل زیست محیطی بسیاری از تولیدکنندگان کک سوزنی به دنبال جایگزین ماده اولیه CTP هستند [۱۸]. لازم به ذکر است که در دنیا فقط دو شرکت ژاپنی وجود دارند که از CTP توانسته است کک سوزنی تهیه نماید. بقیه شرکت‌ها به دلیل مشکلات حذف مواد نامحول در کینولین اولیه، حضور نیتروژن و مسائل مربوط به محیط زیست ناشی از پخت قیر، عمدتاً از پسماندهای نفتی استفاده



1- impregnation pitch
2- fluid catalytic cracking oil decant

CTE کک سوزنی شده است [۲۱]. حضور ترکیباتی نظیر پارافین و زنجیرهای آلکیل در LSVR باعث می شود که روغن دکانتی که فاز مزوفاز آن ویسکوزیته بالایی دارد را کنترل نماید و گاز فرگشتی حاصل از تجزیه این ترکیبات، ساختار جریانی غیرهمسانی را ایجاد می کند و مانع از شکل گیری ساختار موزائیکی شود [۲۲].

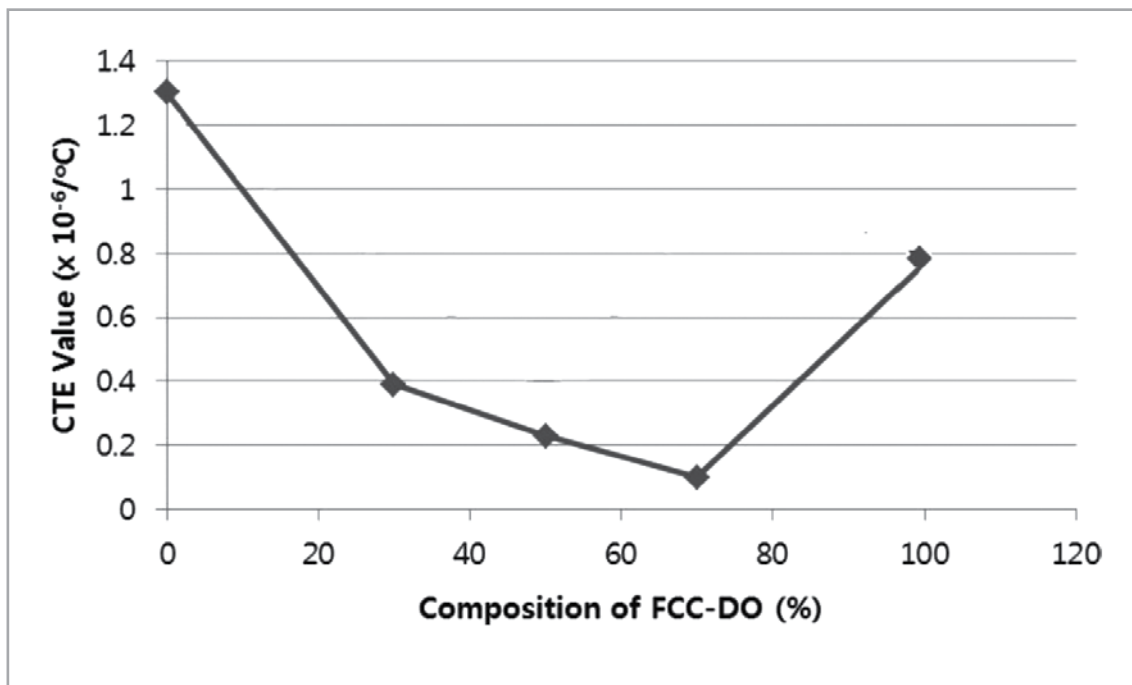
۴-۴- پسماندهای صنایع پتروشیمی

قیح اتیلنی محصول پسماند تولید اتیلن است که پتانسیل بالایی برای تولید مواد کربنی دارد؛ اما واکنش بالایی کربنیزاسیون آن (تشکیل سریع کک) این کاربرد را مانع شده است [۱۶، ۲۰]. به عبارت دیگر، عمده مشکل این ماده اولیه برای تولید کک سوزنی ویسکوزیته زیاد این ماده است که باعث تشکیل فاز مزوفاز با خواص همسان گرد می شود. به همین منظور جهت استفاده از قیح نفتی به عنوان ماده اولیه کک سوزنی بایستی بصورت ترکیبی با ماده اولیه دیگر (مثلاً روغن دکانت کراکینگ کاتالیزوری بستر سیال که درجه آروماتیکی بالایی دارند) استفاده شود [۲۰]. به این فرایندهای تولید کک که با همکاری چند نوع ماده اولیه است اصطلاحاً کربنیزاسیون مشترک^۱ می گویند. این فرایند حتی باعث شده که خواص کک سوزنی حاصل از ترکیب پسماند برج تقطیر خلاء با روغن دکانت حاصل از کراکینگ کاتالیزوری بستر سیال، بهتر از استفاده از هر کدام به تنهایی باشد [۱۶]. به همین دلیل جهت اصلاح ماده اولیه

واکنش کراکینگ کاتالیستی عمدتاً تولید نفتا است. از نظر شیمیایی، روغن های دکانت از هیدروکربن های آروماتیکی چند حلقوی با غلظت بیش از ۷۰ درصد و مقدار ناچیزی از آسفالتن ارزیابی می شود.

۳-۴- پسماندهای برج های خلاء با گوگرد کم (LSVR)

پسماندهای خلاء نفتی به عنوان محصول پسماند برج تقطیر تولید می شود. غلظت های آسفالتن و گوگرد در مقایسه با ذخایر خوراک دیگر، در این پسماندها معمولاً بالاتر است [۲۰]. حضور آسفالتین زیاد (حلال در تولوئن و غیرحلال در پنتان) در این پسماند باعث شده که مقدار کربن باقی مانده و هتروآتمها (گوگرد، نیتروژن و فلزات) زیاد شوند. علاوه بر این به دلیل وجود غلظت زیاد آلیفاتیک (ترکیبات غیرآروماتیکی) درجه آروماتیکی بالایی ندارند و برای تولید کک دانه ای و اسفنجی مناسب هستند. با این وجود به دلیل فراوانی این خوراک برای تولید کک سوزنی مورد توجه قرار گرفته است. به این منظور جهت افزایش کیفیت کک سوزنی تولیدی، لازم است خوراک بصورت ترکیبی از این پسماند با مقدار گوگرد پایین و سایر روغن های دکانت با درجه آروماتیکی بالا در نظر گرفته می شود [۲۰]. به طور کلی از این مواد به تنهایی برای کک سازی سوزنی استفاده نمی شوند و عمدتاً همراه با روغن دکانت مورد استفاده قرار می گیرند. همان طور که در شکل ۴ مشخص است، افزودن روغن دکانت به LSVR منجر به کاهش



شکل ۴- اثر افزودن FCCDO به LSVR در مقدار CTE کک سوزنی [۲۱].



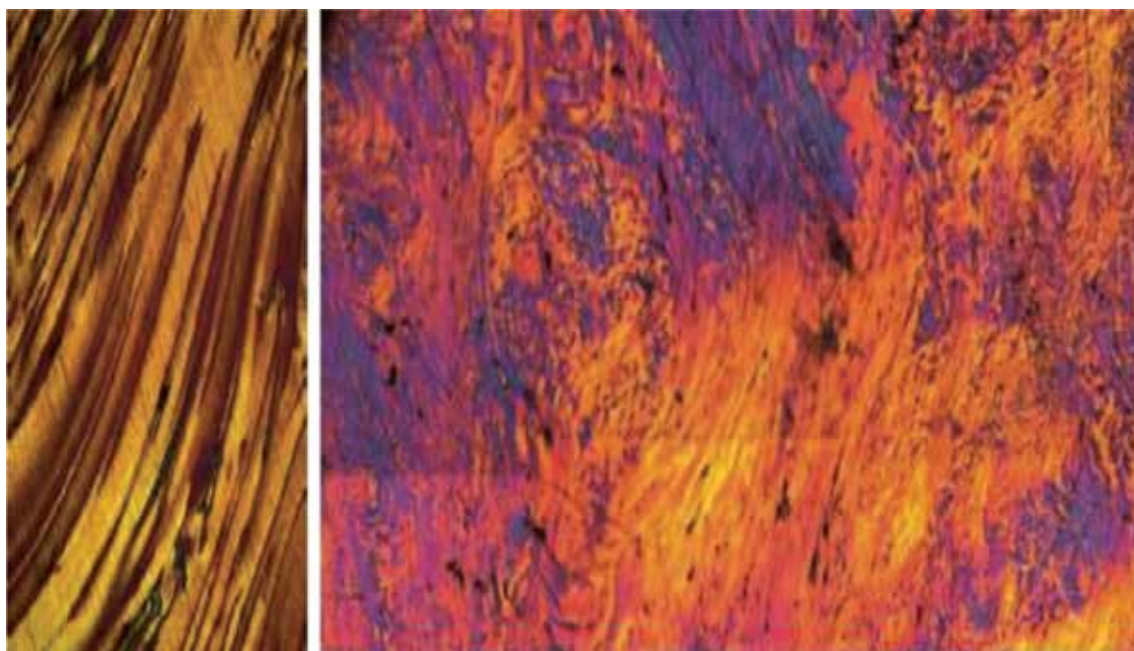
دسترس است. از ویژگی‌های منحصر به فرد این ماده اولیه نسبت به قیر قطران می‌توان میزان سمیت کم، مقدار رزین بتا بالا و عدم وجود ذرات و فلزات در آن را نام برد [۲۴]. در سال ۲۰۱۲ آلورز^۴ و همکارانش کک سوزنی به‌دست آمده از روغن آنتراسن را بررسی نمودند [۷]. در شکل ۵ ریزساختار بافت نوری کک خام تولیدشده از روغن آنتراسن با شاخص بافت نوری (OTI) حدود ۲۷ را نشان می‌دهد [۷]. این شاخص OTI بالا بیان‌گر جهت‌دار شدن جریان‌ی و شدید در کک خام است. علاوه بر این، آن‌ها نتیجه گرفتند که شکل هیدروژن موجود در ترکیبات هیدروکربنی بر سیالیت مزوفاز بسیار اثر گذار است. به معنای دیگر، وجود هیدروژن به صورت آلیفاتیک در مزوفاز باعث افزایش سیالیت می‌شود که این می‌تواند ریزساختار کک سوزنی را از بافت جهت‌دار جریان‌ی خود خارج نماید. این در صورتی است که هیدروژن آروماتیکی و توانایی خارج‌شدن آن از مزوفاز همراه با ایجاد ریزساختار جریان‌ی منجر به ایجاد جهت‌گیری بیشتر ریزساختار کک خام می‌شود [۷].

یکی دیگر از خوراک‌های مناسب برای سنتز کک سوزنی از مواد بر پایه قطران، روغن سنگین است. عمدتاً این روغن در صنایع دوده‌سازی کاربرد فراوانی دارد. در صورتی که این روغن در فشار ۷۵۰ psig برای ۵ ساعت در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار بگیرد فاز مزوفاز شکل می‌گیرد.

قیر قطران بخاطر نیتروژن و کربن آزاد بالای آن می‌توان آن را با قیر اتیلنی ترکیب نمود که باعث بهبود خواص ناهمسان‌گردی و کاهش پفکی‌شدن گرافیت می‌شود. به این پسماند واحدهای پتروشیمی تولیدکننده محصولات اتیلنی، CFO^۱ نیز گفته می‌شود که برای صنایع دوده‌سازی، لاستیک‌سازی و تولید قیر مورد استفاده قرار می‌گیرد. این محصول یک برش سنگین نفتالین‌دار است که عموماً در صنایع پتروشیمی تولیدکننده اتیلن به‌عنوان محصول جانبی تولید می‌شود. پسماندهای پلاستیکی مختلف دیگری مانند پلی‌استایرن، پلی‌کربنات، پلی‌اورتان، پلی‌ونیل کلرید، لاستیک تایر و رزین پلی‌استر اشباع‌نشده که محصولات صنایع پتروشیمی هستند، در فرایند کربنیزاسیون مشترک در سنتز کک عمدتاً همراه با CTP استفاده می‌شود [۲۳]. حضور این ترکیبات همراه با CTP در فرایند کربنیزاسیون مشترک باعث می‌شود که کمبود ساختارهای شیمیایی حاوی هیدروژن کافی در فرایند کک‌سازی توسط CTP جبران شود. یکی از مهم‌ترین این نوع پسماندها، ضایعات پلی‌استایرن (WPS) است. در این نوع پسماند پلاستیکی در دمای حدود ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد، حدود ۶ درصد مواد غیرفرار وجود دارد که می‌تواند انتقال‌دهنده هیدروژن در فرایند کک‌سازی باشد [۲۳].

۴-۵- روغن آنتراسن^۲ و روغن سنگین^۳

آنتراسن یک هیدروکربن چند حلقه‌ای است که در قطران ذغال سنگ وجود دارد و به راحتی در



شکل ۵- میکروگراف نوری پلازما ریزشده کک خام تهیه‌شده از روغن آنتراسن [۷].

1 - crack fuel oil
2 - anthracene oil
3 - heavy oil
4 - Alvarez



۵- بررسی کیفی خوراک لازم جهت سنتز کک سوزنی ۵-۱- ترکیب شیمیایی

کیفیت کک سوزنی به مقدار ترکیبات آروماتیک، اشیاع، رزین، آسفالت و هترواتم‌ها در خوراک بستگی دارد. ترکیبات آروماتیکی دارای وزن مولکولی بیش‌تری نسبت به ترکیبات اشیاع‌شده دارند [۲۵]. ترکیبات اشیاع عمدتاً با مقدار کمی اتم هیدروژن که دارای ساختار آلکانی با زنجیره‌های بلند است، می‌باشند. رزین ترکیباتی است که شامل مقدار زیادی کربن آروماتیکی با پارافین (یا آلکان) با طول زنجیر متوسط که روی حلقه آروماتیک قرار دارند، می‌باشد [۲۱]. آسفالت شامل توده‌های مترکم شده آروماتیک چند هسته‌ای متصل به زنجیره‌های سیرشده هستند. ترکیبات آسفالتی غلظت بالایی از هترواتم‌ها (گوگرد، نیتروژن، نیکل و وانادیوم) را به همراه دارند. این ترکیبات جامدهای سیاه درخشانی هستند که وزن

مولکولی بسیار بالایی دارند [۲۱]. حضور آسفالت در ترکیب شیمیایی خوراک باعث می‌شود که کک با ساختار موزائیکی با CTE بالا ایجاد شود. آروماتیک دارای ساختار شیمیایی ساده‌تری نسبت به رزین و آسفالت دارد. البته تمام ترکیبات آروماتیک برای سنتز یک کک سوزنی با کیفیت، مناسب نیستند و عمدتاً ترکیبات آروماتیکی که به آن زنجیره‌های آلکینی متصل است بیش‌تر پیشنهاد می‌شود. در اصل حضور ترکیبات آلکیل و حلقه‌های نفتین (سیکلوآلکان یا حلقه‌های کربنی سیرشده) منجر به کنترل ویسکوزیته مزوفاز می‌شوند. علاوه بر این توانایی انتقال هیدروژن به اجزاء مولکولی و فرگشتی گازی به ایجاد ساختار جریان‌ی کمک می‌کند [۲۱]. به عبارت دیگر میزان درجه آلکیلی جایگزین در حلقه‌های آروماتیک در فرایند کک‌سازی می‌تواند آرایش‌های گوناگون پلی‌آروماتیکی را ایجاد نماید. این

گروه‌ها سریع‌تر از سایر ترکیب‌های واکنش‌دهنده موجود واکنش داده، و کره‌های کوچک فاز میانی (مزوفاز) را شکل می‌دهند. کره‌های اولیه فاز میانی بسیار چگال‌تر از محیط همسانگرد و همگن حامل خود هستند و به سمت پایین ظرف کک‌سازی حرکت می‌کنند. از این‌رو قطر این کره‌ها معمولاً در نواحی پایینی ظرف کک‌سازی بزرگ‌تر است. در ناحیه پایینی ظرف کک‌سازی این کره‌های چگال به هم پیوسته و اولین ساختارهای ککی را پدید می‌آورند. در برخی موارد به دلیل بزرگ‌تر بودن قطر کره‌های فاز میانی در نواحی پایینی محصول نهایی در این ناحیه دارای ریزساختار موزائیکی است. به همین دلیل است که در پایین برج درام ککی که تشکیل می‌شود از نوع کک موزائیکی است.

حضور آلکیل‌های زنجیری بلند اثر مخربی در تشکیل مزوفاز غیرهمسانگرد دارند و عمدتاً آلکیل‌های زنجیری کوتاه متصل به حلقه‌های آروماتیک مفید هستند. به طور کلی حضور ترکیبات آلیفاتیک باعث ایجاد گاز می‌شود که وظیفه اصلی آن ایجاد ریزساختار جهت‌دار در کک سوزنی است. مقدار این گازهای خروجی حدود ۷ الی ۱۰ درصد کل مواد موجود در درام در نظر گرفته می‌شود. همچنین مقدار آسفالت، رزین و ترکیبات اشباع‌شده (آلیفاتیک) به منظور تهیه کک سوزنی به ترتیب صفر، صفر و بیش‌تر از ۱۵ درصد وزنی مورد نیاز است [۱۰، ۲۱].

۲-۵- نقطه جوش و نرمی

دمای جوش پسماندهای نفتی (مانند روغن دکانت) مناسب برای فرایند کک‌سازی تأخیری بیش از ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد است و ۲۵ الی ۳۰ درصد مواد نباید دارای دمای جوش کم‌تر از ۳۶۰ درجه سانتی‌گراد را دارا باشند. در رابطه با خوراک قیرقطران ذغال‌سنگ نقطه جوش قیر قطران ذغال‌سنگ جهت استفاده در سنتز کک سوزنی عموماً بیش از ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته می‌شود [۲۸].

نقطه نرمی قیر عبارت است از درجه حرارتی که در آن قیر حالت نرمی پیدا می‌کند. به طور کلی می‌توان گفت که همه قیرها در این درجه حرارت به یک گرانی می‌رسند. نقطه نرمی قیر به روش‌های مختلفی اندازه‌گیری می‌شود که یکی از این روش‌ها، آزمون حلقه و گلوله است. قیرها بسته به درجه حرارت نرم‌شدن (ASTM D-۳۱۰۴) به سه دسته نرم (۵۰ الی ۷۰ درجه سانتی‌گراد)، متوسط (۷۰ الی ۹۰ درجه سانتی‌گراد) و سخت (۹۰ الی ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد) تقسیم‌بندی می‌شوند. عموماً برای تهیه کک سوزنی از قیرقطران با درجه نرمی کم (کم‌تر از

مطالب بیان‌گر این است که گلوگاه اصلی در ساخت کک سوزنی فراهم‌نمودن خوراک با ترکیب شیمیایی مناسب است. بنابراین تمام مباحث مطرح شده در خصوص کیفیت و نوع ترکیب شیمیایی خوراک بیانگر این مطلب است که صرفاً درجه آروماتیکی خوراک اثرگذاری خیلی زیاد نمی‌تواند برای سنتز کک سوزنی مناسب داشته باشد. برای رسیدن به کک سوزنی با CTE کم، خوراکی با درجه آروماتیکی بین ۶۰ الی ۸۵ درصد کربن آروماتیک (معادل^۱ BMCI بیش از ۱۰۰) و وزن مولکولی بین (amu (unified atomic mass unit) ۲۰۰ الی ۲۰۰۰ نیاز است [۲۶]. حضور ترکیبات آلیفاتیک در خوراک باعث تشکیل مواد فراری می‌شوند که منجر به شکستن موزون‌ها^۲ به منظور کنترل ویسکوزیته و همچنین تشکیل حفرات در ریزساختار جریانی می‌شوند [۱۰]. موزون از مولکول‌های بزرگ با وزن مولکولی حدود ۲۰۰۰ amu تشکیل و منجر به ایجادشدن فرایند رشد رادیکالی می‌شود [۲۷]. این



۶۰ درجه سانتی‌گراد) استفاده می‌شود [۲۹].

۳-۵- مقدار API

شاخصی به نام ^۱ API وجود دارد که با چگالی رابطه عکس دارد که عمدتاً توسط آزمون هیدرومتری قابل ارزیابی است. بر همین اساس API های کوچکتر و برابر با ۲۰ را جزء مواد نفتی سنگین به حساب می‌آورند. هرچقدر مقدار API پسماند نفتی کاهش یابد در نتیجه نقطه جوش زیادتر می‌شود. در اصل این کمیت بدون بعد نشان‌دهنده میزان چگالی ماده مورد نظر به چگالی آب است به طوری که اگر واحد API برای مایعی کم‌تر از ۱۰ باشد، نسبت به آب چگال‌تر بوده و در آن فرو می‌رود و اگر مقدار آن بیش‌تر از ۱۰ باشد ماده مورد نظر روی آب شناور خواهد ماند. بنابراین، مواد اولیه مناسب برای فرایند کک‌سازی تأخیری جهت سنتز کک سوزنی باید API کمی داشته باشد (حدوداً کم‌تر از ۱۱/۴).

۴-۵- مقدار گوگرد، هیدروژن، نیتروژن و اکسیژن

الف) گوگرد

گوگرد به مقدار زیادی به شکل‌های مختلف در مواد نفتی و نفت خام وجود دارد که تقریباً غلظت آن در مواد مختلف بین ۰/۱ الی ۸ درصد وزنی متغیر است. گوگرد در نفت یا مشتقات آن به صورت محلول مانند گوگرد عنصری (S)، سولفید هیدروژن (H₂S)، کربونیل سولفید (COS) و یا به شکل مولکول‌های آلی مانند

ترکیبات سولفیدی، دی‌سولفید، تیول^۲ یا مرکاپتان^۳ و تیوفن^۴ (گوگرد موجود در ترکیبات آروماتیکی) یافت می‌شود. حضور گوگرد بیش از ۱/۸ درصد وزنی در کک سوزنی باعث می‌شود که هنگام عملیات گرافیت‌کردن پدیده‌ای به نام پفکی شدن (انبساط حجمی غیر برگشت‌پذیر) ایجاد شود. گسترش این پدیده در الکتروود منجر به کاهش استحکام و هدایت الکتریکی می‌شود. در اصل پفکی شدن نتیجه تکامل انفجاری گوگرد از ترکیبات CS₂ و H₂S در طی فرایند گرافیت‌شدن در یک محدوده دمایی باریک ایجاد می‌شود.

حضور گوگرد در کک سوزنی عمدتاً به کیفیت خوراک بستگی دارد. به طور کلی حداکثر مقدار گوگرد در خوراک مناسب جهت سنتز کک سوزنی یک درصد وزنی است [۳۰]. در برخی مواقع خوراک‌های وجود دارد که مقدار گوگرد آنها زیاد است که باعث می‌شود فرایند گوگردزایی مورد توجه قرار بگیرد. به‌طور کلی می‌توان گفت که حدود ۷۰ درصد وزنی مقدار گوگرد اولیه در کک خام ظاهر می‌شود و بقیه همراه با گازهای خروجی از سامانه خارج می‌شوند. یکی از اقتصادی‌ترین فرایندهای حذف گوگرد استفاده از تکنولوژی گوگردزایی هیدروژنی^۵ (HDS) است. چالشی که در این فرایند جهت حذف گوگرد از پسماندهای نفتی وجود دارد، فرایند حذف گوگرد از ترکیبات آروماتیکی است.



1- American Petroleum Institute

2- Thiol

3- Mercaptan

4- Thiophene

5- hydrodesulfurization





ب) هیدروژن

هیدروژن در خوراک به منظور تشکیل مزوفاز غیرهمسان و کنترل ویسکوزیته نقشی بسیار مهم در سنتز کک سوزنی دارد. مقدار هیدروژن مفید (هیدروژن اهداکننده) ترکیبات آروماتیکی با شاخصی تحت عنوان عامل کیفی پروتون اهداکننده (PDQI)^۱ توسط طیفسنجی جرمی سنجیده می‌شود [۳۱]. کاهش هیدروآروماتیکی در فرایند گوگردزایی هیدروژنی در دمای بالا، یکی از عوامل کاهش دهنده PDQI به حساب می‌آید که باعث افزایش ویسکوزیته مزوفاز می‌شود [۳۱]. مقدار کل هیدروژن در خوراک مورد استفاده جهت سنتز کک سوزنی عموماً بایستی در محدوده ۴ الی ۶ درصد وزنی باشد.

ج) نیتروژن

حضور نیتروژن در کک سوزنی مانند گوگرد باعث ایجاد شدن پدیده پفکی شدن در زمان گرافیتیته شدن می‌شود که باعث کاهش استحکام و افزایش مقاومت الکتریکی و CTE گرافیت یا کک سوزنی می‌شود [۳۲]. علاوه بر این حضور ترکیبات پلی آروماتیک حاوی نیتروژن مانند کربازول^۲ و فنازین^۳ موجب ایجاد ساختار موزائیکی می‌شود و مانع از رشد مزوفاز می‌شود [۲۱]. به‌طور کلی حداکثر مقدار نیتروژن خوراک مناسب برای سنتز کک سوزنی حدود ۰/۷ درصد وزنی است. به‌طور کلی مقدار نیتروژن در مشتقات حاصل از قیر قطران بیش‌تر از مشتقات نفتی است. به همین منظور میزان استفاده از کک بر پایه قطران در الکتروود محدودیت دارد.

د) اکسیژن

یکی از دیگر از عناصر ناخالصی موجود در خوراک، اکسیژن است که می‌تواند بر کیفیت کک اثر بگذارد. حضور اکسیژن مانع از رشد مزوفاز در فرایند کک‌سازی می‌شود. در ترکیبات آروماتیکی که حاوی اکسیژن و نیتروژن است، کک با ساختار همسانگرد ایجاد می‌شود. همچنین حضور عامل هیدروکسیل (R-O-H) در خوراک منجر به افزایش ویسکوزیته و ایجاد ساختار موزائیکی در کک می‌شود [۲۱]. به‌طور کلی خوراکی در فرایند کک‌سازی تأخیری جهت ساخت کک سوزنی استفاده می‌شود که میزان اکسیژن آن کم‌تر از ۱ درصد وزنی باشد.

۵-۵- نسبت هیدروژن به کربن و کربن باقی‌مانده

نسبت هیدروژن به کربن در خوراک همان‌طور که مشخص است به مقدار کربن و هیدروژن موجود بستگی دارد. عمدتاً مقدار نسبت هیدروژن به کربن بر بازدهی کک اثر می‌گذارد و هرچه این مقدار در خوراک افزایش یابد از بازدهی کک کاسته می‌شود [۳۱]. هرچه مقدار H/C در خوراک زیادتر شود باعث کاهش اتم‌های گوگرد و نیتروژن و افزایش API خوراک می‌شود [۱۱]. بنابراین مقدار بهینه کربن باقی‌مانده به روش کنرادسون (CCR) در خوراک مناسب جهت سنتز کک سوزنی، کم‌تر از ۱۰ درصد وزنی است [۳۰]. مقدار باقی‌مانده کربن در خوراک بر اساس روش‌های مختلف رمزباتوم^۴، کنرادسون و میکروکربن قابل اندازه‌گیری است. عموماً برای ارزیابی مقدار کربن باقیمانده در خوراک از روش کنرادسون استفاده می‌شود که با بازدهی کک ارتباط مستقیم دارد (رابطه ۱). مقدار

1- proton donor quality index
2- carbazole
3- phenazine
4- Ramsbottom

که جهت انتخاب قیر قطران به عنوان ماده اولیه برای تولید کک سوزنی لازم است عاری از QI یا مقدار آن کم‌تر از یک درصد وزنی باشد [۳۳]. حلال دیگری تحت عنوان تولوئن وجود دارد که مواد قیر نامحلول در آن را با TI و مقدار مواد حل شده در آن را با TS یا رزین گاما نشان می‌دهند که همان مقدار آسفالت موجود در خوراک است. تولوئن یا متیل بنزن یک حلال حلقوی به فرمول $C_6H_5CH_3$ است. در برخی مواقع از بنزن بجای تولوئن استفاده می‌شود. همچنین مقدار مواد حل نشده در پنتان (یا هپتان) برابر با مواد حل شده در تولوئن است به بیان دیگر مواد حل نشده در پنتان همان TS را نشان می‌دهد. حضور آسفالت در خوراک منجر به توسعه ساختار موزائیکی می‌شود و برای سنتز کک سوزنی بایستی مقدار آسفالت در حد صفر درصد (نهایتاً ۰/۵ درصد) باشد [۳۴].

۹-۵- مقدار خاکستر

برای تولید کک سوزنی با CTE کم‌تر از $(10^{-7} C)$ ۱/۱ به منظور ساخت الکترودهای گرافیتی باید چند ویژگی خوراک همیشه مد نظر باشد [۲۸]. این مشخصات مهم خوراک شامل درجه آروماتیکی، بازدهی کک و مقدار خاکستر بسیار پایین آن است. عموماً در صنعت از خوراک FCC-DO به منظور ساخت کک سوزنی استفاده می‌شود که بایستی مقدار خاکستر آن بین ۰/۰۲ الی ۰/۰۴ باشد. سهم قابل توجهی از خاکستر موجود در روغن دکانت ناشی از حضور ذرات سرامیکی کاتالست‌ها در فرایند FCC است. حضور کاتالست‌ها در خوراک باعث افزایش CTE کک سوزنی می‌شود. روش‌های مختلفی وجود دارد که منجر به حذف این کاتالست‌ها از خوراک می‌شود که روش‌های فیلتراسیون، گریز از مرکز و تجمع الکترواستاتیکی از جمله این روش‌ها است. به‌طوری که فرایند حذف خاکستر از FCCDO یکی از عوامل بسیار مهم و تأثیرگذار در افزایش قیمت کک سوزنی نسبت به سایر محصولات کک‌سازی تأخیری و حتی انتخاب CTP به عنوان خوراک اصلی است [۲۸]. البته در CTP ذرات نامطلوب جامد تا بیش از ۱۰ درصد نیز وجود دارند که به راحتی با کاهش یا حذف QI شدیداً مقدار آن کم می‌شود و حتی به مقادیر نزدیک به صفر می‌رسد.

۶-۶- تجهیزات اصلی و واحدهای جانبی

۱-۶-۶- کوره

یکی از اجزاء اصلی واحد کک‌سازی تأخیری کوره یا پیش‌گرم‌کننده است. کوره کک‌سازی به صورتی طراحی شده است که افزایش دما با شیب ثابت صورت پذیرد [۵]. این کوره شامل لوله‌های با آرایش

H/C خوراک مناسب برای سنتز کک سوزنی معمولاً ۱/۵ نسبت اتمی است [۱۱].

$$wt\% \text{ coke} = 1,1 (wt\% \text{ CCR})$$

رابطه (۱)

۶-۵- درصد مواد فرار

درصد مواد فرار عبارت است از اختلاف بین درصد کاهش وزن نمونه و درصد رطوبت آزاد، هنگامی که نمونه را در شرایط معینی گرم کنند. زمانی که ماده اولیه کک سوزنی در معرض حرارت قرار بگیرد هیدروکربن‌های آن شروع به تجزیه می‌کنند و مولکول‌های حلقوی بزرگ‌تر حلقوی تشکیل می‌شوند. این عمل به مفهوم کاهش نسبت هیدروژن به کربن و خارج شدن ترکیبات سبک و فرار مانند آب، منوکسید کربن، هیدروژن، متان و هیدروکربن‌های دیگر است. محدوده مواد فرار در خوراک جهت تهیه کک نفتی حدود ۱۰ الی ۲۰ درصد است.

۷-۵- ویسکوزیته

دو مرحله اساسی در تشکیل کک سوزنی با کیفیت بالا بایستی مدنظر قرار گیرد که مرحله اول شامل تشکیل مزوفاز از طریق جوانه‌زنی، رشد و ادغام کره‌های مزوفاز و مرحله دوم آرایش غیرهم‌محوری مزوفاز توسط گاز فرگشتی کنترل شده است [۲۱]. در مرحله اول ویسکوزیته مزوفاز نقش کلیدی داشته و عوامل بسیار مختلفی بر ویسکوزیته مزوفاز اثر می‌گذارند که مهم‌ترین آن‌ها ترکیب شیمیایی خوراک است. عبارت ویسکوزیته در این بخش به معنای روشن‌سازی ویسکوزیته لازم برای خوراک است که بطور کلی صرفه‌نظر از دیگر عوامل انتخاب خوراک، هرچه قدر ویسکوزیته کم‌تر باشد خوراک مناسب‌تری محسوب می‌شود [۱۹].

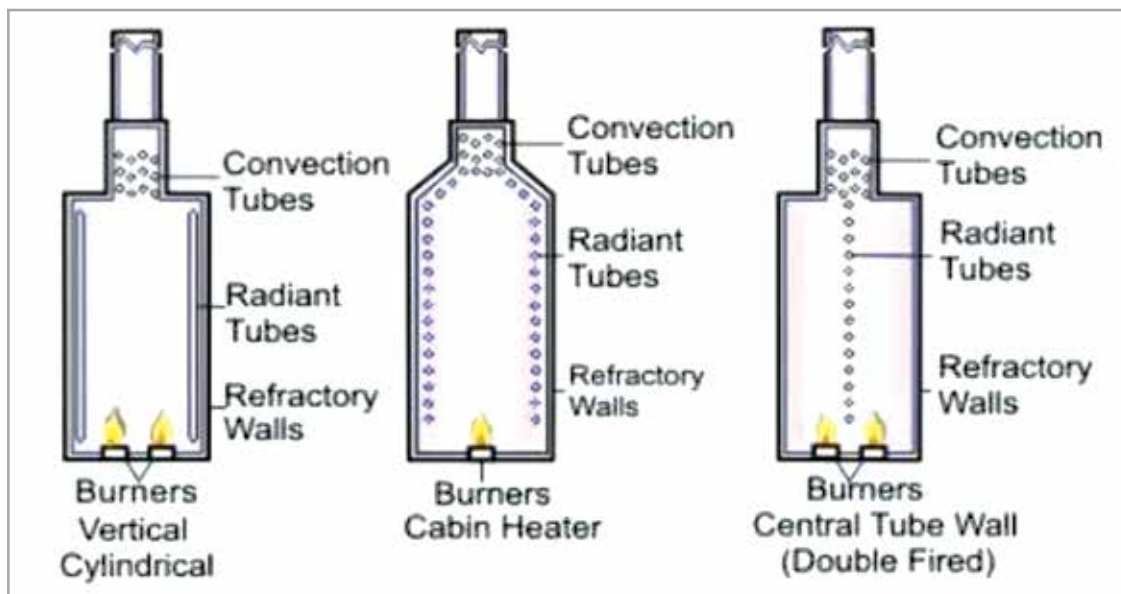
۸-۵- مقدار QI ، TS ، TI و QS

برای انتخاب قیر قطران با ترکیب شیمیایی مناسب جهت سنتز کک سوزنی باید عواملی مانند مواد نامحلول در تولوئن (TI)^۱، محلول در تولوئن (TS)، نامحلول در کینولین (QI)^۲ و محلول در آن (QS) مشخصه‌یابی شوند. کینولین یک حلال آروماتیکی با فرمول شیمیایی C_9H_7N است که مواد نامحلول در آن را به اختصار رزین آلفا نیز می‌نامند. مواد نامحلول در کینولین به دو دسته اولیه و ثانویه تقسیم‌بندی می‌شود که اولیه شبیه به دوده و ثانویه یک فاز مزوفازی است که در طی عملیات حرارتی قیر قطران ایجاد می‌شود. در کل مواد نامحلول در کینولین اولیه از ذراتی مانند دوده، زغال و کک و مواد نامحلول در کینولین ثانویه عمدتاً مواد نسوز هستند. بنابراین پیشنهاد شده است

1 - toluene insolubles

2 - quinoline





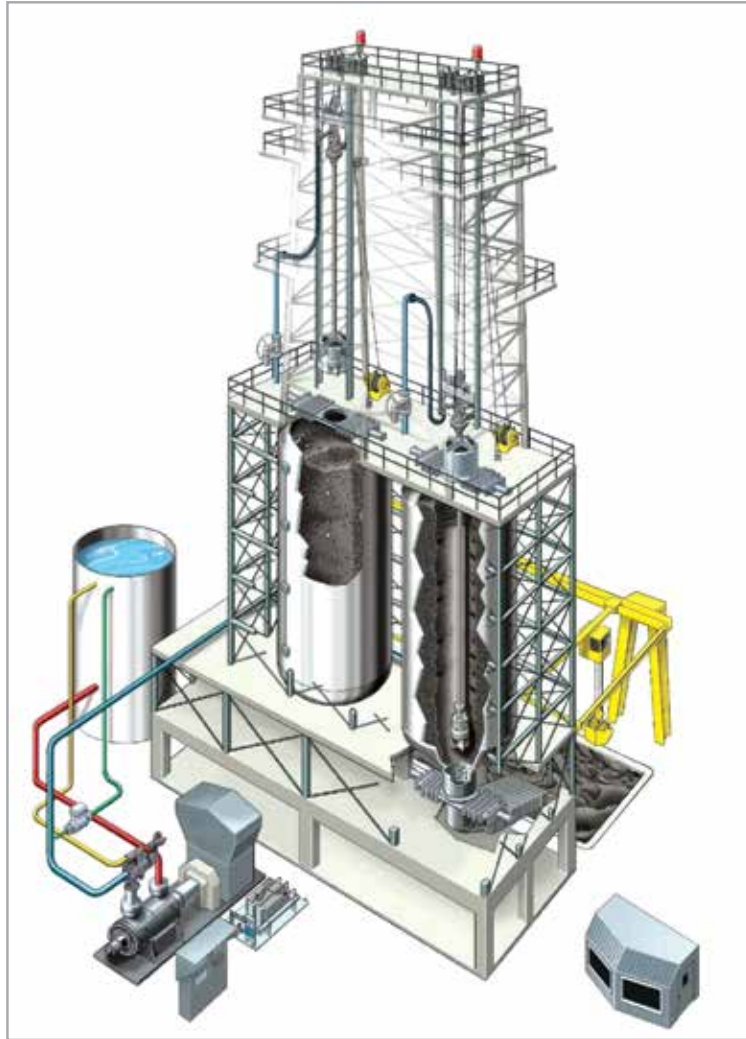
شکل ۶- آرایش‌های مختلف لوله‌های کوره.

تأثیر قطر لوله و نرخ جریان خوراک در داخل آن می‌باشد [۵]. اصلی‌ترین عامل مسدودشدن لوله‌ها تشکیل کک درون آن‌ها است. مسدودشدن یا رسوب کک در داخل لوله‌ها باعث افزایش دمای خارجی لوله تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌شود که تقریباً در دوره‌های ۱۸ ماه اتفاق می‌افتد. این افزایش دما دیواره‌های خارجی لوله‌ها ناشی از افزایش مقاومت حرارتی در ضخامت دیواره لوله است که منجر به افت دمای جریان خوراک داخل لوله می‌شود. در نتیجه سامانه برای این افت دما فلاکس گرمای ورودی به لوله را افزایش می‌دهد که منجر به افزایش شدید دمای سطح لوله‌ها می‌شود. به همین منظور جهت کک‌زدایی پس از خاموش نمودن و کاهش دمای کوره توسط تمیزکننده‌های هیدرولیکی و فشار آب رسوبات داخل لوله برطرف می‌شوند [۴]. این فرایند که بسیار هزینه‌بر و وقت‌گیر است، مشکل اغلب پالایشگاه‌ها در فرآیندهای پالایش و تصفیه نفت است.

مقارنی است که گردش سیال درون آن با سرعت بالا و با نرخ انتقال حرارت بالا در حداقل زمان لازم صورت می‌پذیرد. اساساً گرم شدن خوراک در کوره بایستی به گونه‌ای انجام شود که فرآیند گرمایش با حداقل گرفتگی انجام شود. برای این منظور انتقال حرارت در لوله‌ها از دو نوع مکانیزم تابشی و همرفتی استفاده می‌شود. در شکل ۶ قرارگیری مختلف لوله‌ها در کوره‌های کک‌سازی تأخیری نشان داده شده است. کوره‌ها بر اساس نحوه آرایش لوله‌های داخل آن تقسیم‌بندی متفاوتی دارند که شامل کوره استوانه‌ای با لوله عمودی^۱، جعبه افقی^۲، گرم کننده ویکت^۳، ویکت معکوس^۴، گرم کننده با لوله مارپیچ^۵ می‌باشد. تقریباً ۱۰ الی ۲۵ درصد مواد در کوره بخار یا کراکینگ می‌شوند. جریان خوراک در کوره با سرعت ۱/۸ متر بر ثانیه است که با این سرعت، زمان ماند مواد در کوره حدود ۲ الی ۳ دقیقه خواهد بود. یکی از مشکلاتی که در کوره‌های کک‌سازی اتفاق می‌افتد، مسدودشدن لوله‌ها است که این امر بسیار تحت



1- vertical tube cylindrical heater 4- inverted wicket type
2- horizontal box type 5- helical coil heater
3- arbor or wicket type heater



شکل ۷- نمای کلی از درام‌ها در صنایع کک‌سازی تأخیری.

۶-۲- درام

خوراک مایعی که در قسمت کوره پیشگرم شده و مقداری از آن نیز کراکینگ‌شده است وارد درام کک‌سازی شده و به ادامه فرایند کراکینگ پرداخته می‌شود تا مایع سنگین پلیمری باقی بماند و تبدیل به کک شود. درام به‌گونه‌ای طراحی می‌شود که نرخ سطحی بخار^۱ (نرخ جریان حجمی فاز مایع نسبت به سطح مقطع درام) در بالای آن بین ۰/۰۹ الی ۰/۱۲ متر بر ثانیه باشد. با رعایت نرخ بخار در حداکثر مقدار خود می‌توان از تشکیل کف جلوگیری نمود. علاوه بر این، امروزه در طرح بهینه‌سازی فرایند کک‌سازی برای جلوگیری از تشکیل کف از ضدکف‌های^۲ سیلیکونی استفاده می‌نمایند که معمولاً در ۵ الی ۶ ساعات پایانی به درام افزوده می‌شود. معمولاً در صنایع کک‌سازی تأخیری از دو درام با قطر برج حدود ۴ الی ۹ متر و با طول حدود ۱۸ الی ۳۵ متر استفاده می‌شود (شکل ۷).

۶-۳- تجهیزات کک‌زدایی^۳

الف) والوهای متحرک

حذف فلنجهای کف و بالایی درام که اصطلاحاً فرایند حذف‌کننده^۴ نامیده می‌شود جزء فرایندهای کک‌زدایی یا برش کک قرار می‌گیرد [۳۵]. عمدتاً در کف درام‌های کک‌سازی والو حذف‌کننده و پرکننده^۵ متحرک اتوماتیک وجود دارد [۳۵].

ب) پمپ واتر جت

تجهیزات کک‌زدایی جهت برش کک مجهز به جت پمپ‌های با فشار آب بین ۲۴۰ الی ۲۷۵ بار است که آب را با سرعت ۹۰۰ الی ۱۳۰۰ گالن بر دقیقه به سمت بستر کک هدایت می‌کند. در شکل ۸ نحوه فرایند کک‌زدایی توسط فشار آب نشان داده شده است [۱۲]. همان‌طور که مشخص است ابتدا سوراخ عمیقی در بستر کک ایجاد و سپس با فشار آب کک‌های اطراف خرد و بیرون کشیده می‌شوند. این فرایند نیازمند

1- superficial vapor velocity
2- antifoam
3- decoking
4- unheading
5- reheading



۶-۶- آسفالت زدایی

حذف ترکیبات آسفالتی با استفاده از پروپان یا بوتان انجام می‌گیرد. به کارگیری حلال‌های سبک‌تر موجب رسوب پارافین‌های سنگین‌تر به همراه ترکیبات آسفالتی شده و خواص آروماتیکی آن‌ها کاهش می‌یابد. باید در نظر داشت که برای سنتز کک سوزنی، در مواد اولیه آسفالتینی نباید وجود داشته باشد. همان‌طور که گفته شد عموماً برای کاهش میزان آسفالت و رزین از حلال‌های پارافینی سبک استفاده می‌شود. در این روش خوراک از بالای برج با دمای حدود ۱۲۵ درجه سانتی‌گراد و فشار ۴۰ بار وارد و پس از عبور از یکسری دیسک‌های چرخان، در نهایت از پایین آسفالت خارج می‌شود. جریان حلال (از پروپان تا پنتان) از پایین به صورت فاز پیوسته و ناهمسو با جریان آسفالتن به بالای برج حرکت می‌کند.

۶-۷- گوگردزدایی هیدروژنی

در گوگردزدایی هیدروژنی که معروف‌ترین نوع گوگردزدایی است، ترکیبات گوگردی با هیدروژن واکنش داده و به هیدروژن سولفید و سایر هیدروکربن‌های مشابه تبدیل می‌شود و در ادامه هیدروژن سولفید از روغن‌های سوختی جدا می‌گردد. فرایند گوگردزدایی هیدروژنی به مصرف هیدروژن، کاتالیست‌های گران‌قیمت و شرایط عملیاتی سختی از قبیل دما و فشار بالا (به ترتیب بیش از ۳۰۰ درجه

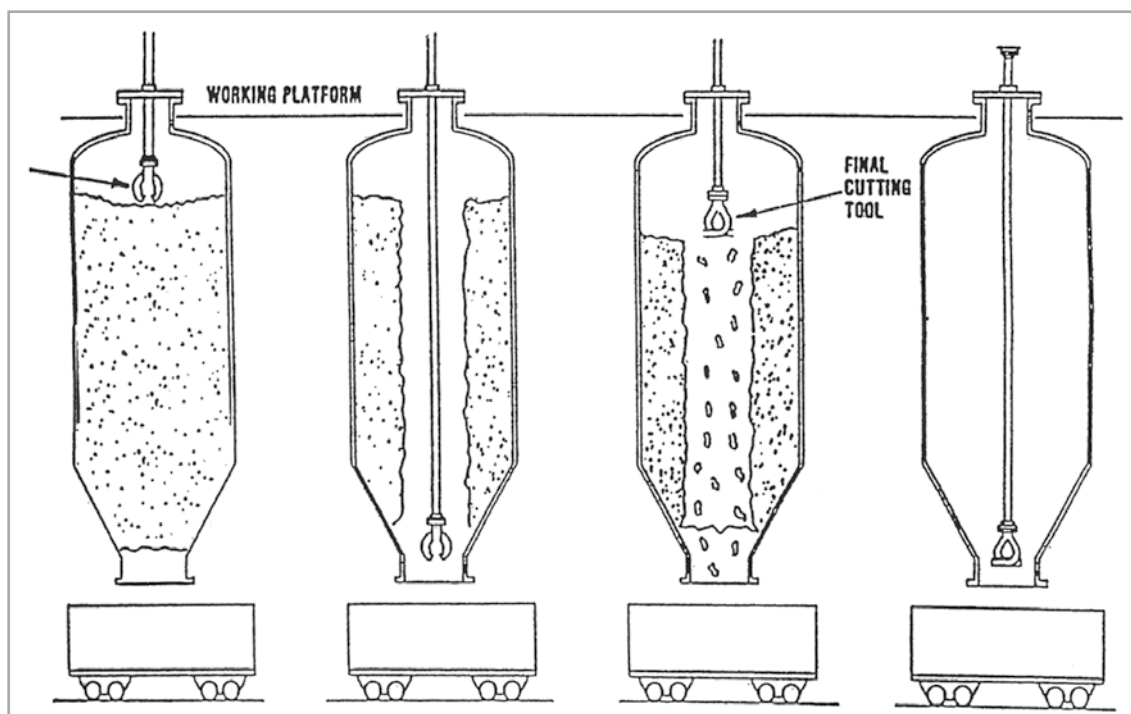
تجهیزات خاصی و بسیار مهمی است که به کل آن‌ها سامانه کک‌زدایی هیدرولیکی می‌گویند.

۶-۴- برج جداساز^۱

به‌طور کلی وظیفه اصلی جداساز ترکیب مایعات سنگین با خوراک تازه و تفکیک مایعات ارزشمند از سایر محصولات است. بنابراین برج‌های تقطیری که در واحدهای کک‌سازی تأخیری به کار می‌روند بسیار همانند برج‌های تقطیری است که در پالایشگاه‌های نفت به کار می‌روند. تنها اختلاف مهم، توجه ویژه به بخش زیرین برج‌های تقطیر به کار رفته در واحدهای کک‌سازی تأخیری است. دما در این بخش از برج تقطیر باید نزدیک و حتی کمی بالاتر از دمای کراکینگ اولیه خوراک ورودی باشد. در نتیجه این دمای نسبتاً بالا، میزان کک‌سازی روی این سینی‌ها افزایش می‌یابد. از این‌رو سینی‌های این بخش باید به گونه‌ای طراحی شوند که قابلیت خود تمیز شوندگی داشته باشد.

۶-۵- تجهیزات آب‌زدایی

حذف کک از درام با مصرف بیش از حد آب معادل است که باید این حجم از آب به سامانه برگردد. تاکنون سامانه‌های آب‌زدایی مختلفی از جمله واگن ریلی^۲ و بارگیری پیتی^۳ وجود دارد که عمده اختلاف آن‌ها در نحوه رساندن فراوده‌های نهایی (کک خام) به سامانه آب‌زدایی است. عموماً از سامانه بارگیری پیتی در فرایند آب‌زدایی استفاده می‌شود.



شکل ۸- فرایند کک‌زدایی توسط واتر جت [۱۲].

- 1- fractionator
- 2- direct railcar loading
- 3- pit loading



صورت گیرد و TS از TI جدا شود [۳۶]. در ادامه محلول توسط فیلتر M-۵۰ تحت خلاء عبور داده می‌شود. در نهایت جهت جدایش تولوئن، ماده در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت و فشار ۰/۰۱ MPa قرار می‌گیرد.

۷- بررسی ریزساختار، خواص شیمیایی و فیزیکی کک سوزنی

۷-۱- ریزساختار

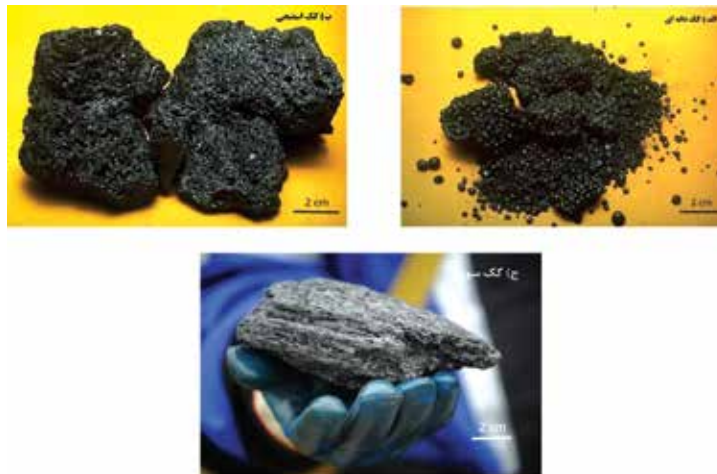
در شکل ۹ ساختار میکروسکوپی سه دسته دانه‌ای، اسفنجی و سوزنی نشان داده شده است. این تقسیم‌بندی بر اساس ریزساختار کک است که معیار سنجش آن شاخص بافت نوری (OTI) است. در جدول ۳، OTI مربوط به ریزساختارهای مختلف کک خام مشخص شده است [۷]. بنابراین بر اساس جدول ۳ مشخص است که کک خام به دو دسته کلی همسان^۳ و غیرهمسان^۴ تقسیم‌بندی می‌شود. واضح است که OTI معیاری برای تشخیص همسانی و غیرهمسانی ریزساختار کک است. در نتیجه هرچقدر این معیار بیش‌تر شود یعنی بافت غیرهمسان‌تری در ماده تشکیل شده است. شاخص OTI کک با استفاده از میکروسکوپ نوری پلاریزه از طریق رابطه (۲) به دست می‌آید. البته در این رابطه شاخص OTI از ۱۰۰ است که در برخی از مراجع از ۳۰ نیز دسته‌بندی شده است. در این رابطه FD کسر دامنه جریانی^۵، D دامنه^۶، SD رشته‌های کوچک^۷ و M موزائیک^۸ است که بر اساس شاخص‌های ذکر شده در جدول ۳ هر یک از انواع بافت کک اشاره شده از یکدیگر قابل تفکیک خواهند بود.

$OTI = (FD)100 + (D)5 + (SD)1 + (M)$ رابطه (۲)
ساختار کک وقتی همسان است که تصویر میکروسکپی

سانتی‌گراد و ۳ MPa الی ۱۰) نیازمند است. همچنین در جداسازی ترکیبات گوگردی حلقوی مانند تیوفن به خاطر عدم جذب این ترکیبات روی سطح کاتالیست، کار دشواری است. کاتالیست‌ها عمدتاً از جنس مولیبدن می‌باشد و فلزات دیگر به‌عنوان ترقی‌دهنده^۱ نظیر نیکل و کبالت استفاده می‌شود. علاوه بر این، پایه کاتالیست عموماً از جنس گاما آلومینا است. روش‌های گوگردزایی دیگری نظیر اکسیدی، بیولوژیکی و حلالی وجود دارند که بر خلاف گوگردزایی هیدروژنی بازدهای بالایی ندارند.

۸-۶- حذف QI از قیرقطران

حضور QI در قیرقطران باعث تشکیل مزوفاز کروی می‌شود که در نهایت منجر به افزایش CTE کک سوزنی می‌شود. به همین منظور حذف QI یکی از واحدهای اساسی در تولید کک سوزنی از خوراک CTP است. به طور کلی چهار روش اصلی جهت حذف QI وجود دارد که شامل فیلتراسیون، حل‌نمودن توسط حلال با روش گرانشی، گریز از مرکز و استخراج حلالی است [۱۷]. هر یک از این روش‌ها دارای مشکلات خاص خودش است. به عنوان مثال روش فیلترسازی به غربالگری ظریف و دمای حدود ۱۴۰ الی ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد نیاز دارد. روش گرانشی با حلال زمان‌بر و حدوداً ۲۴ ساعت به طول می‌انجامد. دو روش استخراج و گریز از مرکز نسبتاً سریع هستند ولی مصرف انرژی بالایی دارند. امروزه روش‌های دیگری مانند الکترواستاتیکی جهت حذف هم‌زمان QI و خاکستر ایجاد شده‌اند. در روش گریز از مرکز کافی است که CTP همراه با تولوئن داخل هم‌زن با سرعت ۴۰۰ rpm به مدت زمان ۱ ساعت مخلوط شود و سپس داخل سانتریفیوژ با سرعت ۱۴۰۰ rpm به مدت زمان ۳۰ دقیقه جدایش



شکل ۹- ساختار میکروسکوپی کک، الف) دانه‌ای، ب) اسفنجی و ج) سوزنی.

- | | |
|--------------------------|-----------------|
| 1- promoter | 5- flow domain |
| 2- optical texture index | 6- domain |
| 3- isotropic | 7- small domain |
| 4- anisotropic | 8- mosaic |

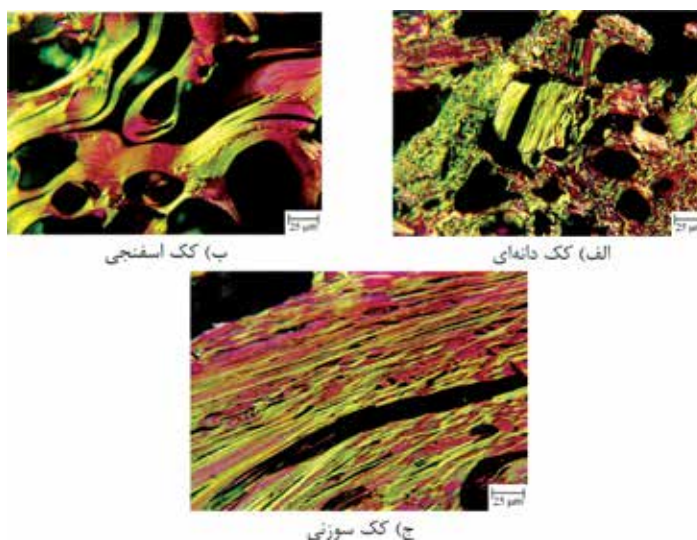


Category	Description of optical texture	Size		Optical texture index (OTI)
		Length (μm)	Width (μm)	
Iso	Isotropic	No optical activity		0
1	Fine-grained mosaic	<1.5		1
2	Medium-grained mosaic	1.5-5		3
3	Coarse-grained mosaic	5-10		7
4	Supra-mosaic	Aligned mosaics		10
5	Small domain	10-60		20
6	Domain	>60		30
7	Medium-flow anisotropy	<30	<5	7
8	Coarse-flow anisotropy	30-60	5-10	20
9	Flow domain anisotropy	>60	>10	30

جدول ۳- نام‌گذاری بافت کک خام [۷]

رشته‌های جریان‌ی طولی و عرضی بیش‌تر از به‌ترتیب ۶۰ و ۱۰ میکرومتر دارد. در بافت جریان‌ی به جزء بافت دامنه جریان‌ی (یا همان کک سوزنی)، سه دسته دیگر شامل خشن، گرانولی (یا متوسط) و کوچک وجود دارد که بر اساس شاخص OTI سنجش می‌شوند و دارای OTI کم‌تری از کک سوزنی هستند. بافت دیگری که در کک ایجاد می‌شود، بافت موزائیکی است که طبق شاخص OTI به سه دسته ریز، درشت و فوق موزائیک تقسیم‌بندی می‌شود. با این وجود، دسته‌بندی شرح داده شد مربوط به کک خام است و علاوه بر این تقسیم‌بندی دیگری برای کک کلسینه‌شده وجود دارد که در جدول ۴ مشخص شده است.

نوری پلاریزه سطح کک داری یک ضریب شکست نور باشد و شدت نور در همه جهات یکسان منعکس شود. در ریزساختار نوری پلاریزه غیرهمسان تصویر سطحی کک دارای ضریب شکست‌های مختلفی است و انکسار نور با رنگ‌های مختلف و متنوعی دیده می‌شود. به عنوان مثال در شکل ۱۰ سه دسته معروف کک تهیه‌شده با فرایند تأخیری با ساختار غیرهمسان نشان داده شده است. به‌نظر می‌رسد که هر سه محصول دارای بافت دامنه‌ای بوده ولی آنچه که این سه را از هم متفاوت نشان می‌دهد شاخص OTI هر کدام است. کک سوزنی که بیش‌ترین شاخص OTI را مربوط می‌شود دارای بافت جریان‌ی جهت‌داری است که در آن



شکل ۱۰- ریزساختار نوری پلاریزه سه نوع معروف کک تهیه‌شده در فرایند تأخیری.

Classification	Description	Size	OTI [58]
I	Isometrics	<100 μm	1
A	Acicular	100-300 μm	5
S	Stringy	300-1000 μm	50
F	Fibrous	>1000 length, >60 μm width	100

جدول ۴- تقسیم‌بندی بافت کک کلسینه‌شده [۳۳]

می‌باشد، ضریب انبساط حرارتی (CTE) ^۴ است که بسیار مورد توجه است. ضریب انبساط حرارتی کک سوزنی بین (۱۰^{-۷}°C) الی ۴ متغیر است که بستگی به کیفیت خوراک مصرفی دارد [۲۰].

۷-۵- مواد فرار

سهام کک سوزنی در مقدار مواد فرار^۵ به دلیل اینکه قبلاً تحت فرایند کلسیناسیون قرار گرفته است خیلی کم است. به بیان دیگر، میزان مواد فرار کک در فرایند کلسیناسیون به شدت کاهش می‌یابد که بیشینه مواد فرار کک خام و کلسینه‌شده برای سوزنی به ترتیب ۷ و ۰/۲۵ درصد وزنی است. کک سوزنی به دلیل وجود تخلخل‌های مرتبط با یکدیگر که همگی به سطح می‌رسند دارای مواد فرار کم‌تری در کک پس از فرایند کلسیناسیون است. این در صورتی است که در کک اسفنجی تخلخل‌ها دارای ارتباط کامل نیستند و به اصطلاح تخلخل از نوع بسته است. به همین منظور در این نوع کک مواد فرار در فرایند کلسیناسیون به راحتی نمی‌تواند از فضای داخلی کک خارج شود. مهم‌ترین تأثیر مواد فرار بر مقدار

۷-۲- بررسی فازی

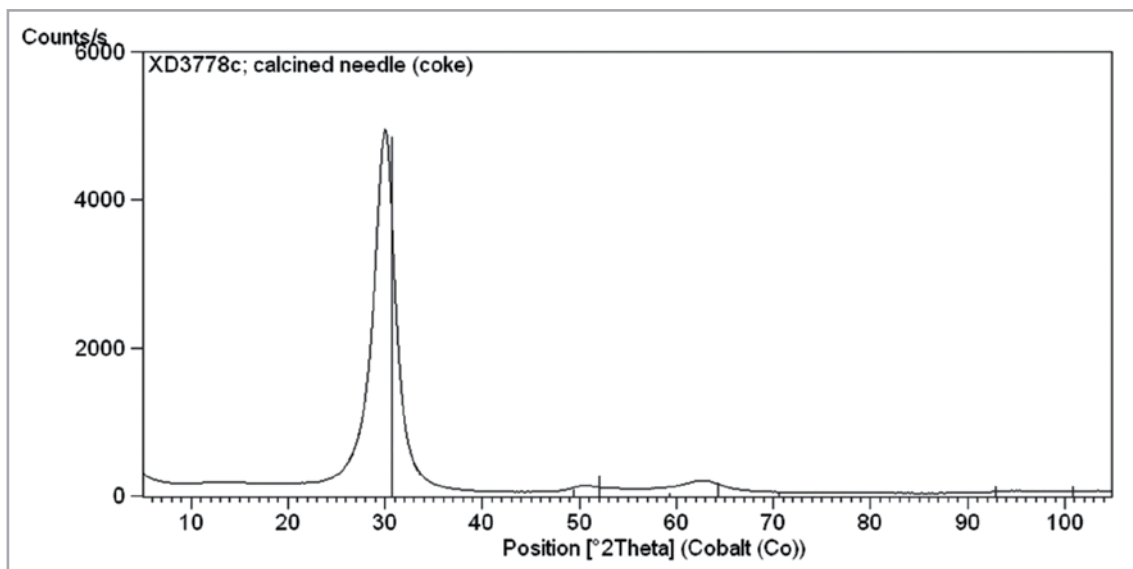
در شکل ۱۱ پراش اشعه ایکس کک سوزنی کلسینه‌شده در مرجع PDF+۲۰۰۸ با کد XD۳۷۷۸c نشان داده شده است [۳۷]. اندازه کریستالی برای کک سوزنی اغلب بین ۲۵ الی ۳۰ آنگستروم اندازه‌گیری می‌شود.

۷-۳- چگالی

محدوده چگالی به کیفیت کک سوزنی بستگی دارد به طوری که کک سوزنی بر اساس کیفیت به سه دسته متوسط (I)، عالی (P) و فوق‌عالی (SP) تقسیم‌بندی می‌شود. جهت ساخت الکترودهای گرافیتی در صنایع فولاد عمدتاً از کک سوزنی نوع SP استفاده می‌شود که چگالی حقیقی آن حدود ۲/۱۵ g/cm^۳ است.

۷-۴- ضریب انبساط حرارتی

یکی از ویژگی‌های بارز کک تولیدشده در درام (راکتور یا محفظه ای که کک حاصل از ترکیبات نفتی در شرایط خاص دما و فشار حاصل می‌شود)، که به عنوان شاخص کیفی نوع ساختار درونی آن نیز



شکل ۱۱- مرجع پراش اشعه ایکس کک سوزنی [۳۸].

1 - intermediate premium 4- coefficient thermal expansion
2 - premium 5- volatile matter
3 - super premium



سوزنی و یا ماده اولیه به دلیل اینکه پس از ساخت الکتروود وارد ذوب می‌شوند و ترکیب شیمیایی فولاد را تحت تأثیر قرار می‌دهند مضر است. باید به این نکته توجه داشت که منشاء پیدایش گوگرد در کک از خوراک اصلی است. رسیدن به گوگرد کم‌تر از ۰/۵ درصد در کک سوزنی عمدتاً وابسته به مقدار گوگرد ماده اولیه است. به طوری که باید مقدار گوگرد مواد اولیه کم‌تر از ۱/۰ درصد وزنی باشد چرا که بخشی از گوگرد در طی فرآیند کلسیناسیون حذف خواهد شد [۱۱].

۷-۷- مقاومت الکتریکی ویژه

در سامانه‌هایی مانند الکتروود گرافیتی که از جریان‌های بسیار بالا (۵۰ الی ۱۰۰ کیلوآمپر) استفاده می‌شود در صورتی که مقاومت الکتریکی بالا باشد مقادیر زیادی به صورت گرما از سامانه خارج می‌شود. بنابراین تولیدکنندگان و مصرف‌کنندگان الکتروود سعی می‌کنند که الکتروود دارای کم‌ترین مقدار ضریب مقاومت الکتریکی باشد. به طور کلی هرچه قدر کیفیت کک سوزنی مورد استفاده، بهتر باشد در نتیجه مقاومت الکتریکی ویژه کاهش می‌یابد. روی مقاومت الکتریکی ویژه کک سوزنی عوامل زیادی مؤثر هستند. به طور کلی می‌توان گفت که مقدار مقاومت الکتریکی ویژه با مقدار کربن و چگالی ظاهری رابطه عکس و با مقدار مواد فرار و خاکستر رابطه مستقیم دارد. با افزایش مقدار خاکستر کک سوزنی مقدار مواد معدنی که مقاومت الکتریکی بیش تری نسبت به کربن دارند، زیادت‌تر می‌شود و مقاومت الکتریکی ویژه افزایش می‌یابد. مقاومت الکتریکی ویژه یک قطعه تهیه شده از کک سوزنی با فشار ۱۵۰ psi و در دمای اتاق که

ضریب مقاومت الکتریکی کک سوزنی است به طوری که می‌توان دریافت که درصد مواد فرار با ضریب مقاومت الکتریکی یک رابطه خطی مستقیم دارد [۳۸]. علاوه بر این مواد فرار بر میزان تخلخل کک نیز اثر فراوانی دارد به طوری که با افزایش خروج مواد فرار مقدار تخلخل افزایش می‌یابد. میزان متوسط تخلخل در کک سوزنی حدود ۲۴ درصد حجمی است [۳۹].

۷-۵- خاکستر

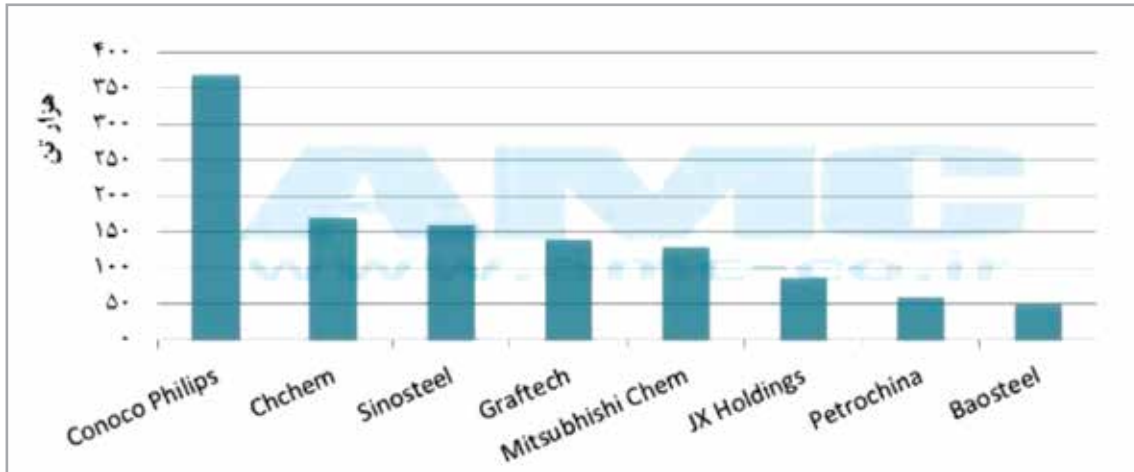
خاکستر به طور عمده از اکسیدهای معدنی مانند Fe_2O_3 ، SiO_2 ، Al_2O_3 ، MgO ، CaO مواد دارای هدایت الکتریکی خیلی کمی هستند و در نتیجه با افزایش درصد خاکستر در کک سوزنی، علاوه بر اینکه هدایت الکتریکی آن کاهش می‌یابد باعث کاهش درصد کربن آن نیز می‌شود. حداکثر میزان خاکستر برای کک سوزنی کلسینه شده گرید SP حدود ۰/۰۳ درصد وزنی است.

۷-۶- گوگرد

تأثیر اصلی وجود گوگرد در کک بر کیفیت الکتروود نهایی است. به طوری که حضور گوگرد بیش از ۱/۲ درصد در کک باعث می‌شود که در دمای گرافیت‌شدن الکتروود (حدوداً ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد) پیوندهای کربن-گوگرد شکسته و باعث ایجاد بخار و پفکی شدن الکتروود شود [۴]. پفکی شدن الکتروود باعث افزایش ضریب انبساط حرارتی الکتروود خواهد شد و مصرف الکتروود را در هنگام استفاده افزایش می‌دهد. همچنین حضور گوگرد در خوراک منجر به شکل‌گیری پل‌های پیوندی سه‌بعدی و در نتیجه کاهش غیرهمسانی مزوفاز می‌شود [۳۱]. علاوه بر این، گوگرد موجود در کک



1- puffing



شکل ۱۲- ظرفیت تولید کک سوزنی در میان بزرگترین تولیدکنندگان در سال ۲۰۱۷.

عمده‌ترین مصرف کک سوزنی در ایران و جهان صنایع تولیدکننده فولاد با روش کوره قوس هستند. فولادسازی با کوره قوس عمده‌ترین روش تولید فولاد در ایران است به طوری که حدود ۸۵ درصد از کل فولاد تولید شده در ایران توسط کوره قوس تولید می‌شود. بر اساس گزارش انجمن جهانی فولاد در سال ۲۰۱۷ (جدول ۵)، کل مقدار فولاد تولید ایران، ۲۱،۷۰۰ هزار تن بوده است که تخمین زده می‌شود از این مقدار حدود ۲،۳۰۰ هزار تن مربوط به تولید کوره بلند است. بنابراین ۱۹،۴۰۰ هزار تن از ظرفیت تولید باقی‌مانده مربوط به کارخانجات دارای کوره قوس و القایی می‌شود. در ادامه اگر فرض شود که حدود یک میلیون تن فولاد از طریق کوره‌های القایی در کشور تولید شده است در نتیجه در سال ۲۰۱۷ میلادی، ۱۸،۴۰۰ هزار تن فولاد توسط کوره قوس تولید شده است.

به طور کلی تخمین زده می‌شود که مصرف سالیانه الکتروگرافیتی در ایران (با فرض اینکه برای هر تن فولاد، ۲/۵ کیلوگرم الکتروگرافیتی مصرف شود) ۴۶ هزار تن است. در سند چشم‌انداز توسعه تولید فولاد ایران

موازی با محور پرس اندازه‌گیری شد حدود (۱۰-۲cm) ۰/۰۹۳ به دست آمده است. در صنایع الکتروگرافیتی برای تأیید شاخص کیفیت مقاومت الکتریکی الکتروگرافیتی از آزمون غیر مخرب مقاومت الکتریکی استفاده می‌شود. آزمایش نمونه الکتروگرافیتی، مقاومت الکتریکی ۱۵ میکرواهم سانتی‌متر را در جهت طول الکتروگرافیتی نشان می‌دهد. با این حال حد تغییرات قابل قبول برای الکتروگرافیتی سالم حداقل (۱۲-۱۰cm) و حداکثر ۲۲ است.

۸- بررسی بازار کک سوزنی در ایران و جهان

سه کشور آمریکا، چین و ژاپن بزرگ‌ترین تولیدکنندگان کک سوزنی در جهان هستند. کشورهای دیگری مانند هند، روسیه، آلمان و انگلیس از جمله کشورهای تولیدکننده کک سوزنی و الکتروگرافیتی در دنیا به‌شمار می‌روند. در شکل ۱۲ ظرفیت تولید کک سوزنی چند شرکت تولیدکننده مهم نشان داده شده است. در بین این شرکت‌ها، Conoco Phillips (Phillips) بزرگ‌ترین شرکت تولیدکننده کک سوزنی در جهان است [۳].

جدول ۵- میزان کل تولید فولاد ایران در سال‌های مختلف

سال	کل تولید فولاد خام (میلیون تن)	تولید به روش کوره‌های قوس و القایی (میلیون تن)	تولید به سایر روش‌ها (میلیون تن)
۲۰۱۶	W ۱۷،۸۰۰	W ۱۵،۷۰۰	C ۲،۱۰۰
۲۰۱۷	W ۲۱،۷۰۰	C ۱۹،۴۰۰	E ۲،۳۰۰

W: World steel association figures

C: Calculated

E: Estimated



Markets for a product imported by Iran, Islamic Republic of in 2017
4511 Electrodes of graphite or other carbon, for electric furnaces



شکل ۱۳- پراکندگی واردات الکترود گرافیتی کشور ایران در

مشخص است که در سال ۱۴۰۴ میزان تولید فولاد کشور به ۵۵ میلیون تن می‌رسد. با توجه به اینکه حدود ۸۵ درصد فولاد کشور از تکنولوژی کوره قوس تولید می‌شود، بنابراین حدود ۴۷ میلیون تن فولاد از طریق کوره قوس تولید خواهد شد. بنابراین در سال ۱۴۰۴ حدود ۱۱۷ هزار تن مصرف الکترود در ایران است که اگر فرض شود مبلغ هر تن الکترود حدود ۱۵،۰۰۰ دلار شود در نتیجه حدود ۱/۷ میلیارد دلار باید صرف تأمین الکترود گرافیتی از خارج کشور شود. اگر فرض شود که در هر تن الکترود ۸۰ درصد آن را کک سوزنی و ۲۰ درصد دیگر را سایر افزودنی‌ها تشکیل دهند، بنابراین نیاز به یک واحد کک‌سازی تأخیری با ظرفیت سالیانه ۹۳ هزار تن در سال است.

کشور چین به دلیل مقدار زیاد تولید سالیانه الکترود گرافیتی نقش به‌سزایی در بازار جهانی الکترود در صنایع فولاد بازی می‌کند که مشاهده شد در سال ۲۰۱۷ به‌دلیل سیاست‌های کلان کشور در حوزه مسائل زیست محیطی صادرات الکترود گرافیتی چین به سایر کشورها به شدت کاهش یافته است. به بیان دیگر، چین با افزایش ظرفیت تولید فولاد کوره قوس و کاهش ظرفیت تولید فولاد کوره بلند در راستای رعایت مسائل زیست محیطی، حجم زیادی از مصرف کک سوزنی جهانی را به خود اختصاص داد و این موضوع باعث رشد شدید قیمت جهانی کک سوزنی شد. همچنین افزایش تولید باتری‌های لیتیومی مورد استفاده در خودروهای برقی در چین نیز عامل دیگر

مشخص است که در سال ۱۴۰۴ میزان تولید فولاد کشور به ۵۵ میلیون تن می‌رسد. با توجه به اینکه حدود ۸۵ درصد فولاد کشور از تکنولوژی کوره قوس تولید می‌شود، بنابراین حدود ۴۷ میلیون تن فولاد از طریق کوره قوس تولید خواهد شد. بنابراین در سال ۱۴۰۴ حدود ۱۱۷ هزار تن مصرف الکترود در ایران است که اگر فرض شود مبلغ هر تن الکترود حدود ۱۵،۰۰۰ دلار شود در نتیجه حدود ۱/۷ میلیارد دلار باید صرف تأمین الکترود گرافیتی از خارج کشور شود. اگر فرض شود که در هر تن الکترود ۸۰ درصد آن را کک سوزنی و ۲۰ درصد دیگر را سایر افزودنی‌ها تشکیل دهند، بنابراین نیاز به یک واحد کک‌سازی تأخیری با ظرفیت سالیانه ۹۳ هزار تن در سال است.

کشور چین به دلیل مقدار زیاد تولید سالیانه الکترود گرافیتی نقش به‌سزایی در بازار جهانی الکترود در صنایع فولاد بازی می‌کند که مشاهده شد در سال ۲۰۱۷ به‌دلیل سیاست‌های کلان کشور در حوزه مسائل زیست محیطی صادرات الکترود گرافیتی چین به سایر کشورها به شدت کاهش یافته است. به بیان دیگر، چین با افزایش ظرفیت تولید فولاد کوره قوس و کاهش ظرفیت تولید فولاد کوره بلند در راستای رعایت مسائل زیست محیطی، حجم زیادی از مصرف کک سوزنی جهانی را به خود اختصاص داد و این موضوع باعث رشد شدید قیمت جهانی کک سوزنی شد. همچنین افزایش تولید باتری‌های لیتیومی مورد استفاده در خودروهای برقی در چین نیز عامل دیگر

نتیجه‌گیری

* از الکترود گرافیتی به منظور ایجاد قوس کوره استفاده می‌شود. تشکیل می‌دهد.
* به‌دلیل عوامل مکانیکی الکترود مصرفی با نرخ به

هر تن فولاد به حساب می‌آید.
* اغلب شرکتهای تولید کک سوزنی از تکنولوژی کک‌سازی تأخیری استفاده می‌نمایند که بازده تولید کک در آن به کیفیت خوراک و عوامل فرایندی بستگی دارد.

* محصولات فرایند کک‌سازی تأخیری به سه دسته گاز، مایع و جامد دسته‌بندی می‌شود که محصولات جامد آن بسته به مقدار آسفالتین موجود در خوراک به سه دسته کک سوختی، آندی و سوزنی تقسیم‌بندی می‌شود.

* ککی که پس از فرایند کک‌سازی تأخیری به دست می‌آید به آن کک خام گفته می‌شود که برای تکمیل فرایند نیاز به فرایند کلسیناسیون دارد تا مقدار مواد آب آزاد، مواد فرار و هیدروژن کک به حداقل مقدار ممکن برسد.

* خوراک‌های متفاوتی برای تولید کک سوزنی در دنیا موجود است که معروف‌ترین آن‌ها CSO، CTP، HO، CFO و آنتراسین است. به طور کلی مرسوم است که برای تولید کک سوزنی از CSO و تریکب آن با LSVR استفاده می‌کنند.

* لازم است کک سوزنی تولیدی دارای مشخصات فنی به لحاظ مقدار گوگرد کم‌تر از ۰/۵ درصد وزنی، شاخص بافت نوری حدود ۳۰ و ضریب انبساط حرارتی کم‌تر از (۱۰-۷/۰C) ۱ باشد.

* جهت تولید کک سوزنی با گرید مناسب جهت تولید الکتروگرافیتی بایستی پسماند نفتی دارای شاخص‌های کیفی مانند گوگرد کم‌تر از ۱ درصد وزنی، خاکستر پایین‌تر از ۰/۳ درصد وزنی، درجه آروماتیکی بیش از ۶۵ درصد وزنی و درصد کربن کنرادسون بین ۸ الی ۱۰ درصد وزنی را باشد.

* در حال حاضر با توجه به تولید فولاد کشور که عمدتاً از طریق فرایند کوره قوس الکتریکی تولید می‌شود، به ۴۶ هزار تن الکتروگرافیتی و به تناسب آن ۳۷ هزار تن کک سوزنی مورد نیاز است. در صورت تحقق طرح توسعه تولید فولاد کشور تا سال ۱۴۰۴ که به ۵۵ میلیون تن می‌رسد، مقدار نیاز کشور به کک سوزنی ۹۳ هزار تن در سال است.



منابع مراجع

- [1] R. Adams, W. Frohs, H. Jager, K. Roussel, Graphite electrode and needle coke development, *Carbon*, 1 (2007) 1-9.
- [2] SGL Group, The carbon Company, Steel Recycling with Graphite Electrodes, An Industrial Success Story, Symposium October 16th, 2013.
- [3] R.A. Meyers, R.A. Meyers, Handbook of petroleum refining processes, McGraw-Hill New York, 2004.
- [4] P.J. Ellis, C.A. Paul, T. Session, Tutorial: Delayed coking fundamentals, American Institute of Chemical Engineers, 1998.
- [5] C. Hsu, P. Robinson, Handbook of petroleum technology, Springer, 2017.
- [6] H. Schobert, Chemistry of fossil fuels and biofuels, Cambridge University Press, New York, 2013.
- [7] P. Alvarez, N. Diez, R. Santamaria, C. Blanco, R. Menendez, M. Granda, Novel coal-based precursors for cokes with highly oriented microstructures, *Fuel*, 95 (2012) 400-406.
- [8] I. Mochida, T. Oyama, Y. Korai, Formation scheme of needle coke from FCC-decant oil, *Carbon*, 26 (1988) 49-55.
- [9] R. DeBiase, J.D. Elliott, T.E. Hartnett, Delayed-coking process update, ACS symposium series, Oxford University Press, 1986, pp. 155-171.
- [10] H.J. Picon-Hernandez, A. Centeno-Hurtado, E.F. Pantoja-Agreda, Morphological classification of coke formed from the castilla and jazmín crude oils, *CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro*, 3 (2008) 169-183.
- [11] A.N. Sawarkar, A.B. Pandit, S.D. Samant, J.B. Joshi, Petroleum residue upgrading via delayed coking: A review, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 85 (2007) 1-24.
- [12] T. Albahri, Petroleum Refining, University Chemical Engineering, Kuwait, 2018.
- [13] L. Edwards, The history and future challenges of calcined petroleum coke production and use in aluminum smelting, *Jom*, 67 (2015) 308-321.
- [14] S. Raseev, Thermal and catalytic processes in petroleum refining, CRC Press, New York, 2003.
- [15] Z. Shi-Gui, W. Bao-Cheng, S. Quan, Effect of physical disturbance on the structure of needle coke, *Chinese Physics B*, 19 (2010) 108101.
- [16] I. Mochida, Y.Q. Fei, Y. Korai, T. Oishi, Co-carbonization of ethylene tar pitch and coal tar pitch to form needle coke, *Fuel*, 69 (1990) 672-677.
- [17] Q. Cao, X. Xie, J. Li, J. Dong, L.e. Jin, A novel method for removing quinoline insolubles and ash in coal tar pitch using electrostatic fields, *Fuel*, 96 (2012) 314-318.
- [18] L.D.d. Castro, Anisotropy and mesophase formation towards carbon fibre production from coal tar and petroleum pitches: a review, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17 (2006) 1096-1108.
- [19] S. Kumar, M. Srivastava, Mesophase formation behavior in petroleum residues, *Carbon Lett*, 16 (2015) 171-182.
- [20] J. G. Clark, The modification OF Waxy oil for preparing a potential feedstock for needle coke production, Phd thesis of Chemical Engineering, South Africa, 2011.
- [21] S. Im Ji, C.W. Lee, H.P. Halim, Preparation of needle coke from petroleum by-products, *Carbon letters*, 14 (2013) 152-161.
- [22] T. Oyama, Y. Todo, Study on mechanism of formation and quality improvement of petroleum-based needle coke, *Journal of The Japan Petroleum Institute*, 36 (1993) 407-413.
- [23] G. Collin, B. Bujnowska, J. Polaczek, Co-coking of coal with pitches and waste plastics, *Fuel processing technology*, 50 (1997) 179-184.
- [24] R.M. Menendez Lopez, M. Granda Ferreira, Coal-Tar Pitch Utilization, in: I.N.d. Carbón (Ed.) Instituto Nacional del Carbon, Instituto Nacional del Carbón, Spain, 2007.
- [25] L. Narayana Suvarapu, S.O. Baek, Biomonitoring of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Mini Review, *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, 14 (2017) 496-500.
- [26] D. Tandon, P. Mondal, G. Dang, S. Kumar, Y. Sharma, M. Garg, Needle Coke Quality-Effect Of Operating Parameters, *Indian Institute of Petroleum Dehradun*, (2010) 1-6.
- [27] A. Radenovic, K. Terzic, Microstructure and physical-chemical properties of petroleum coke as carburizer, *Nafta*, 61 (2010) 136-139.
- [28] D.J. Miller, I.C. Lewis, C.F. Chang, R.T. Lewis, Method of producing needle coke for low CTE graphite electrodes, *Google Patents*, 2017.
- [29] X.P. Zhou, D.S. Xu, P.X. Zhang, S.C. Yin, J.X. Long, Y. Hu, L.P. Liu, A.P. Mao, Y.H. Chen, Research on Coal Tar Pitch Based Needle Coke Production Quality, *Advanced Materials Research, Trans Tech Publ*, 2013, pp. 155-160.
- [30] J. Rodriguez, C. AcuAa, J. Guerrero, L. Velasco, Predicting Petroleum Coke Quality From Feedstock Properties, *Abstracts of papers of the american chemical society, Washington*, 1992, pp. 601-607.
- [31] K. Tanabe, T. Takada, B.A. Newman, M. Satou, H. Hattori, Hydrotreating of FCC decant oil as a needle coke feedstock, *Journal of the Japan Institute of Energy*, 75 (1996) 916-924.
- [32] P.G. Stansberry, C.F. Chang, Reduction eduction of puffing by nitrogen compounds in coal based needle coke precursors for electrode graphite *Carbon*, 1 (2010) 1-2.
- [33] G.E. Totten, S.R. Westbrook, R.J. Shah, *Fuels and lubricants handbook: technology, properties, performance, and testing*, American Society for Testing & Materials, 2003.
- [34] D. Bhattacharyya, S.V. Kumaran, B.V.H.P. Gupta, P. Kumar, A.K. Das, G. Saidulu, S.K. Das, G.S. Kapur, V. Bansal, V. Krishnan, Process for the production of needle coke, *Google Patents*, 2009.
- [35] J.D. Elliott, R. Director, *Managing Shot Coke: Design and Operation*, Foster Wheeler USA Corporation: Houston, TX, 2009.
- [36] X. Cheng, G. Li, Y. Peng, S. Song, X. Shi, J. Wu, J. Xie, M. Zhou, G. Hu, Obtaining needle coke from coal liquefaction residue, *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 48 (2012) 349-355.
- [37] J. Clark, B. Rand, M. Hayes, W. Barnard, S. Lubhelwana, The effect of an iron oxide catalyst (Fe₃O₄) on the characteristics of Waxy Oil coke, *Fuel*, 94 (2012) 523-531.
- [38] W. Qiao, S.H. Yoon, I. Mochida, KOH activation of needle coke to develop activated carbons for high-performance EDLC, *Energy & Fuels*, 20 (2006) 1680-1684.
- [39] A. Tomsett, J. Johnson, *Essential readings in light metals: electrode technology for aluminum production*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2013.



راهنمای تهیه و تدوین مقالات دو ماهنامه‌ی آهن و فولاد

اهداف فصلنامه:

- ✓ انتقال تجارب علمی و کمک به نشر دانش
- ✓ فراهم کردن زمینه‌های ارتباط علمی بین صنایع و دانشگاهها
- ✓ انتشارات مفاهیم تجربه شده در میدان عمل
- ✓ معرفی فعالیت‌های علمی و اجرایی فولاد مبارکه
- ✓ انتشار اخبار مهم فولاد در جهان، ایران و اخبار داخلی شرکت فولاد مبارکه اصفهان

شرایط پذیرش مقالات:

- مقاله باید در یکی از موضوعات زیر باشد:
- ✓ محصولات فولادی
- ✓ تکنولوژی تولید فولاد
- ✓ فنی و مهندسی
- ✓ مدیریت
- ✓ ایمنی، بهداشت و محیط زیست
- ✓ کاهش هزینه
- دارای جنبه‌های علمی و پژوهشی قوی باشد.
- حاوی ایده‌های جدید، نکات کاربردی، عملی، جدید و نو باشد.
- اصول و قواعد نگارش مورد نظر این مجله رعایت گردد.
- مسئولیت صحت مطالب مندرج در مقاله به عهده نویسنده یا نویسندگان می باشد.

شرایط تدوین مقالات:

- مقاله در محیط نرم افزاری WORD و دارای حاشیه از بالا و پا بین ۳ سانتیمتر و چپ و راست ۲.۵ سانتیمتر و فاصله خطوط ۰.۸ سانتیمتر به زبان فارسی تایپ و از طریق سامانه <http://ironandsteel.msc.ir> بارگذاری گردد.
- مقاله دارای چکیده حداکثر ۱۵۰ کلمه و حجم مقاله حداکثر ۱۵ صفحه باشد و واژگان کلیدی حداقل ۴ و حداکثر ۸ کلمه.
- مقاله‌های ارسالی باید دارای بخش‌های زیر باشد:
 - عنوان کامل مقاله، نام نویسنده یا نویسندگان، رشته علمی و مسئولیت نویسنده یا نویسندگان، نام مؤسسه یا دانشگاه، محل کار، نشانی کامل (آدرس، تلفن، پست الکترونیک و)...
 - بیان مسأله، اهمیت مسأله، اهداف پژوهش، ادبیات موضوع، چهارچوب نظری، فرضیه‌های پژوهش، روش تحقیق، فنون تجزیه و تحلیل، نتیجه گیری و ذکر منابع (مقالات پژوهشی)
 - برای مقاله‌های مروری چکیده، مقدمه، متن مقاله، ارائه چارچوب ادراکی، جمع بندی و ذکر منابع لازم است.
- ارجاعات در متن و پایان مقاله به روش‌های زیر باشد:

- الف - مرجع نویسی داخل متن باید در داخل پرانتز و به صورت نام خانوادگی نویسنده، تاریخ انتشار و شماره صفحه باشد.
- ب - مرجع نویسی پایان مقاله بایستی براساس نمونه‌های زیر به ترتیب الفبایی نام خانوادگی نویسنده مرتب شود.
- ج - در مورد مقالات، نام خانوادگی، نام، تاریخ انتشار، عنوان مقاله، نام مجله، شماره مجله، شماره صفحه
- د - در مورد کتاب، نام خانوادگی، نام، تاریخ انتشار، عنوان کتاب، محل انتشار، ناشر
- عنوان، توضیحات و شماره جداول، الگوها و اشکال، در بالای آن ذکر شود.
- مجله در ویرایش مقاله‌ها، بدون تغییر در اصل و محتوا آزاد است.
- مقاله‌های رسیده برگشت داده نمی شود.
- به پیوست یک قطعه عکس با dpi ۳۰۰ از نویسنده یا نویسندگان به همراه ایمیل و شماره تلفن همراه دریافت می شود.

دستورالعمل داوری مقالات مجله آهن و فولاد

اهداف:

- داوری علمی مقالات واصل شده
- حرکت در جهت علمی تر شدن محتوای فصلنامه
- استفاده از نظرات صاحب نظران در غنی کردن فصلنامه

مراحل:

- مقالات واصله که در راستای موضوعات فصلنامه می باشند استخراج و مقوله بندی می شوند.
- مقالات بر حسب تخصص علمی برای دو نفر از اعضاء داوران علمی جهت داوری ارسال می گردد.
- حداکثر دو هفته به داوران فرصت داده می شود که نظرات و نتیجه داوری خود را مطابق فرم پیوست ارائه نمایند.
- در صورتی که دو نفر داور در مورد قابل چاپ بودن مقالات در مجله نظر مثبت داشته باشند، مقالات به صورت مقدماتی پذیرش می شوند.
- مقالاتی که معدل نمرات دو نفر داور بر اساس فرم داوری بین ۳۹ - ۵۰ باشد به صورت چاپ برای فصلنامه انتخاب می گردند (در صورت زیاد بودن مقالات، مقالات دارای رتبه بالاتر در الویت چاپ هستند)
- جهت اشتراک دو ماهنامه آهن و فولاد فرم زیر را به نشانی پستی زیر ارسال فرمائید:
- استان اصفهان، شهر مبارکه، صندوق پستی ۱۶۱-۸۴۸۱۵ واحد اطلاعات و انتشارات روابط عمومی - دو ماهنامه آهن و فولاد.

فرم اشتراک

نام: نام خانوادگی: نام پدر: تاریخ تولد:

قسمت یا واحد فعالیت: تحصیلات: شغل:

نشانی: تلفن تماس:

کد پستی:



صنعت فولاد
پیشران اقتصاد غیر نفتی

www.msc.ir