

تأثیر عوامل شیمیایی و فیزیکی در فسفرزدایی و گوگردزدایی از فولاد با افزایش سرباره آهنی و دمش گاز

سید خطیب‌الاسلام صدرنژاد، حسین جوزانی
و فرزاد خمایی زاده

دانشکده مهندسی متالورژی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

چکیده: یکی از متداولترین روشهای تصفیه فولاد، افزایش سرباره مرکب حاوی یون کلسیم به حمام مذاب است. بازدهی فرایند تصفیه در این عملیات تابع شرایطی است که تحت آن، مواد حامل کلسیم وارد فلز مذاب شده یا با آن تماس می‌گیرند. برای دست‌یابی به حداکثر بازدهی لازم است این شرایط طوری انتخاب شود که اکتیویته مولکولهای حامل ناخالصی‌ها مانند CaS و P_2O_5 در سرباره و در محل انجام واکنشها به حداقل ممکن تنزل کند. برای این کار می‌توان اولاً، از افزودن و تخلیه مکرر سرباره‌های مرکب استفاده کرد و ثانیاً، از شیوه‌های تسریع فرایند انتقال در درون و مجاورت فصل مشترک فازها سود جست. به هم زدن القایی فازهای مذاب، تغییر شرایط محیط به اکسیدی یا احیایی از طریق تغییر پتانسیل اکسیژن، تغییر درصد کربن و یا تغییر درصد آلومینیم و تزریق پودرهای CaO ، CaCO_3 و CaF_2 همراه با گاز اکسید کننده در عملیات فسفرزدایی و گاز خنثی در عملیات گوگردزدایی، می‌تواند به تسریع فرایند انتقال و افزایش بازدهی عملیات تصفیه کمک نماید. کاهش محتوای فسفر و گوگرد، باعث تغییر ساختار بلورین و خواص فیزیکی و مکانیکی پس از انجماد فولاد می‌شود.

مقدمه

مهمترین روش برای خارج کردن فسفر و گوگرد از فولاد، روش فولادسازی قلیایی است که اکنون یک صد سال از عمر آن می‌گذرد [۱]. در این روش، تولید فولاد در محفظه‌ای با آستر قلیایی معمولاً از نوع دولومیتی انجام می‌شود. مبنای کار، بر میل ترکیبی فسفر و گوگرد محلول در فلز مذاب به ترتیب با اکسیژن موجود در گاز و یا سرباره و کلسیم یا منیزیم موجود در سرباره قرار دارد. اما کاهش فسفر و گوگرد در روشهای قلیایی مختلف، مانند تصفیه با اکسیژن (BOP در کوره LD) فولادسازی اجاقی (OH) و فرایند قوس الکتریکی (EAP)، معمولاً با محدودیتهایی از قبیل زمان عملیات، تعویض سرباره و تنظیم دما مواجه است که باید به دقت مورد مطالعه قرار گیرند. بنابراین، هر فرایندی که بتواند باعث تقلیل عناصر ناخالص موجود در مواد اولیه مصرفی کوره‌های فولاد سازی شود، بالطبع به رفع مشکلات و محدودیتهای این کوره‌ها نیز کمک خواهد

نمود.

یکی از این فرایندها، عملیات تصفیه آهن خام در پاتیل حمل فلز مذاب قبل از ورود به کوره های فولادسازی است که می تواند سبب تقلیل زمان پر ارزش فولادسازی شود. اما به علت تفاوت در شرایط پیشرفت واکنشهای فسفرزدایی و گوگردزدایی، عملیات در پاتیل نیز به نوبه خود مستلزم محدودیتها و مشکلاتی است که رفع آنها نیاز به تحقیقات بیشتر دارد. برای مثال، بازدهی عملیات فسفرزدایی با پتانسیل اکسیژن بیشتر و دمای کمتر رابطه مستقیم دارد. در حالی که گوگردزدایی تحت شرایطی عکس شرایط فوق انجام شدنی است. لذا، لازم است عملیات فسفرزدایی و گوگردزدایی در دو مرحله مجزا انجام شوند. در عین حال، از طریق فرایندهایی همچون تصفیه با خاکستر قلیا، می توان به خارج ساختن توأم هر دو عنصر نیز اقدام کرد [۲].

طی ده سال گذشته، روشهای بسیار متنوعی برای خارج ساختن فسفر و گوگرد از آهن خام و فولاد مذاب ابداع شده است. اجرای اغلب این روشها، نیاز به تکنولوژی و وسایل مدرن دارد که در شرایط حاضر در داخل کشور موجود نیست. استفاده از پاتیل های حمل فلز مذاب با افزودن سرباره پیش ساخته، تزریق سیم به داخل فلز مذاب، نصب جت برای دمش اکسیژن از پهلو، دمش پودرهای تصفیه کننده به سطح فلز مذاب، لرزاندن و به هم زدن فلز مذاب و سیلیسیم زدایی در مجرای خروج آهن خام، همراه با تغذیه مواد فسفرزدا هنگام پرشدن پاتیل، نمونه هایی از این روشها است. استفاده از تکنولوژیهای نو، نه تنها صرفه جویی در زمان پرارزش فولادسازی را به همراه دارد، بلکه تولید فولادهای با کیفیت بالا را از طریق کاربرد مواد و وسایل کارآتر، میسر می سازد. در عین حال، کار با سیستمهای نوین تصفیه، نیاز به داشتن معلومات علمی کافی و آشنایی با دانش فنی روز دارد. علیهذا، تحقیق در مورد این شیوه ها و حتی شیوه های ابتکاری تر منطبق با امکانات و محدودیتهای موجود در داخل کشور، ضروری به نظر می رسد. نحوه پیاده کردن پاره ای از این شیوه ها با استفاده از مواد و وسایل موجود در داخل کشور، برای بهبود کیفیت محصولات فولادی از طریق انجام چند آزمایش فسفرزدایی و گوگردزدایی نسبتاً ساده در یک کوره القایی آزمایشگاهی، در این مقاله مورد بررسی عملی قرار گرفته است. نتایج حاصل از طریق مقایسه با اطلاعات به دست آمده از عملیات فسفرزدایی، در مبدل ۱۰۰ تنی ذوب آهن اصفهان محک زده شده است. در مورد نتایج آزمایشها و میزان بازدهی هر روش نیز، تحقیق و بحث شده است.

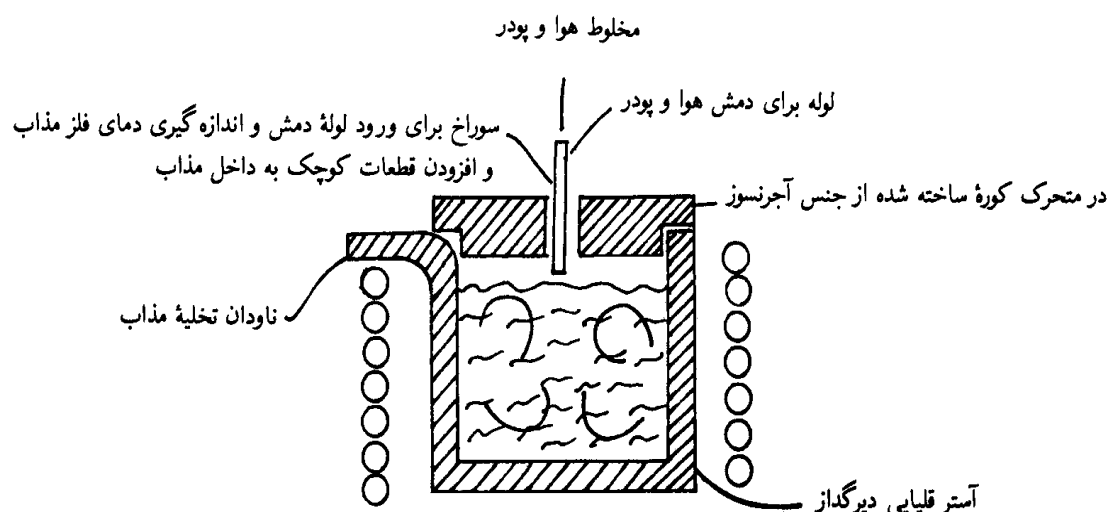
شرح آزمایشها

آزمایشهای متنوعی در رابطه با کم کردن فسفر و گوگرد از فولاد مذاب انجام شد. برای انجام این آزمایشها، از کوره الکتریکی القایی با ظرفیت ۲۵ کیلوگرم استفاده شد. جزئیات آزمایشها در زیر آمده است:

دمش هوا و پودر از بالا

در این آزمایش، از کوره الکتریکی القایی با آستر قلیایی برای تهیه فولاد مذاب استفاده شد (شکل ۱). ترکیب شیمیایی آستر کوره در جدول ۱ داده شده است. تکه های فولاد ورق به شکل مکعب مستطیل پرس شده و به داخل کوره بار شدند. از نبشی، میل گرد، آهن اسفنجی و شمشهای آهن خام نیز، برای افزایش مقدار فلز و تنظیم ترکیب شیمیایی و محتوای عناصر ناخالص به خصوص فسفر و گوگرد در فلز مذاب استفاده شد. قطعات ورق قراضه از ضایعات کارخانه بنز خاور، نبشی و میل گرد از انواع وارداتی برای مصارف ساختمانی، شمشهای آهن خام از تولیدات ذوب آهن اصفهان و آهن اسفنجی به

فرمهای بریکت و پلت، ساخت مجتمع فولاد اهواز مورد استفاده قرار گرفتند. قسمتی از اکسیژن لازم برای فسفرزدایی، از طریق ضایعات ورق و بریکتهای آهن اسفنجی که به شدت زنگ زده بودند، تأمین شد. کلیه مواد قبل از بار شدن به داخل کوره تا 900°C پیش گرم شدند.

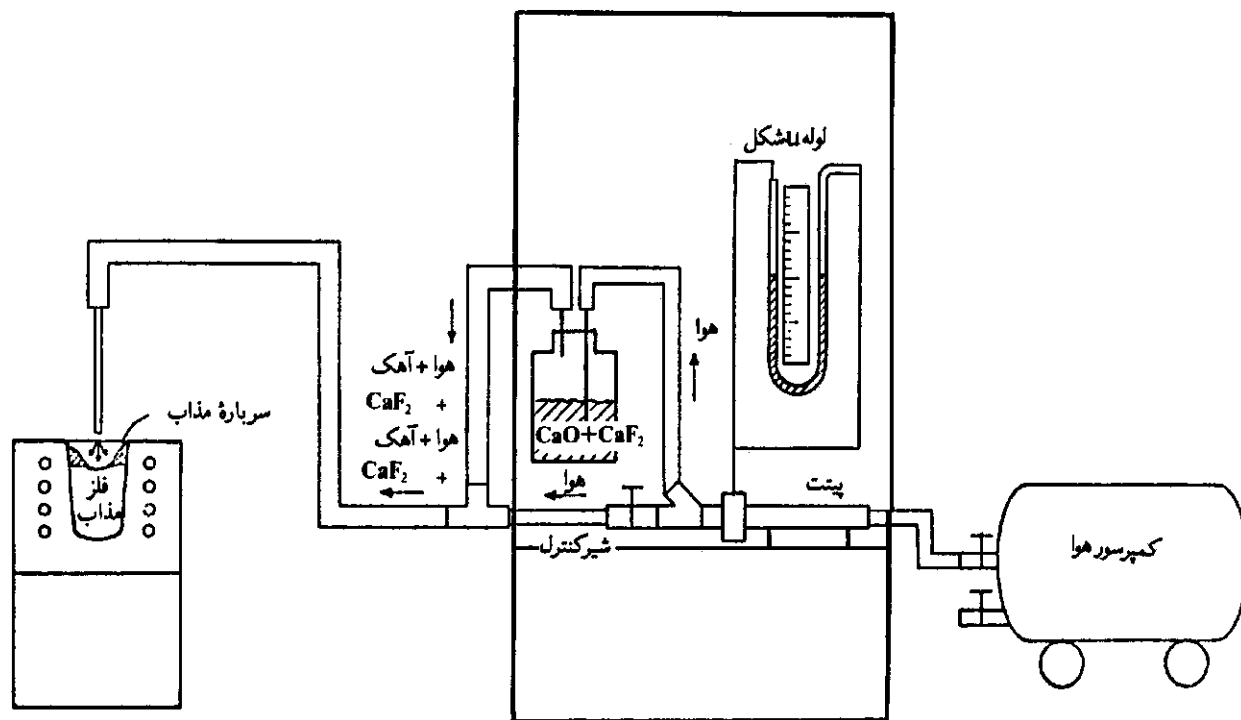


شکل ۱ - نمایش تصویری کوره القایی مورد استفاده برای ذوب و تصفیه فولاد.

در اثر القای جریانهای متقابل، فلز مذاب در داخل کوره القایی دارای حرکتی نسبتاً شدیدی بود. اما به علت ناچیز بودن هدایت الکتریکی، القای این جریانها در فاز سرباره بسیار کم بوده [۳] و باعث سرد و لخته شدن سرباره می شد. این پدیده، مشکلاتی را در انجام عملیات تصفیه در کوره القایی به وجود می آورد. بدین ترتیب، که سرباره از سیالیت کافی برای انجام عملیات تصفیه برخوردار نشده و مقداری از آن در فلز مذاب پراکنده می شد. برای جمع کردن این سرباره، بایستی جریان القایی قطع می گردید. تحت این شرایط، برای تأمین حرارت لازم به منظور گرم نگهداشتن فلز و سرباره، از گرمای حاصل از سوختن عناصر ناخالص کمک گرفته می شد.

درصد وزنی						آستر
SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$	MgO	CaO	
۲/۲	۰/۱	۰/۱	۰/۶	۹۶/۰	۱/۰	Magnami 95

جدول ۱ - آنالیز شیمیایی آستر دیرگداز کوره القایی مورد استفاده برای ذوب و تصفیه فولاد.



شکل ۲ - تجهیزات مورد استفاده برای دمش پودر آهک همراه با هوا به سطح فلز مذاب.

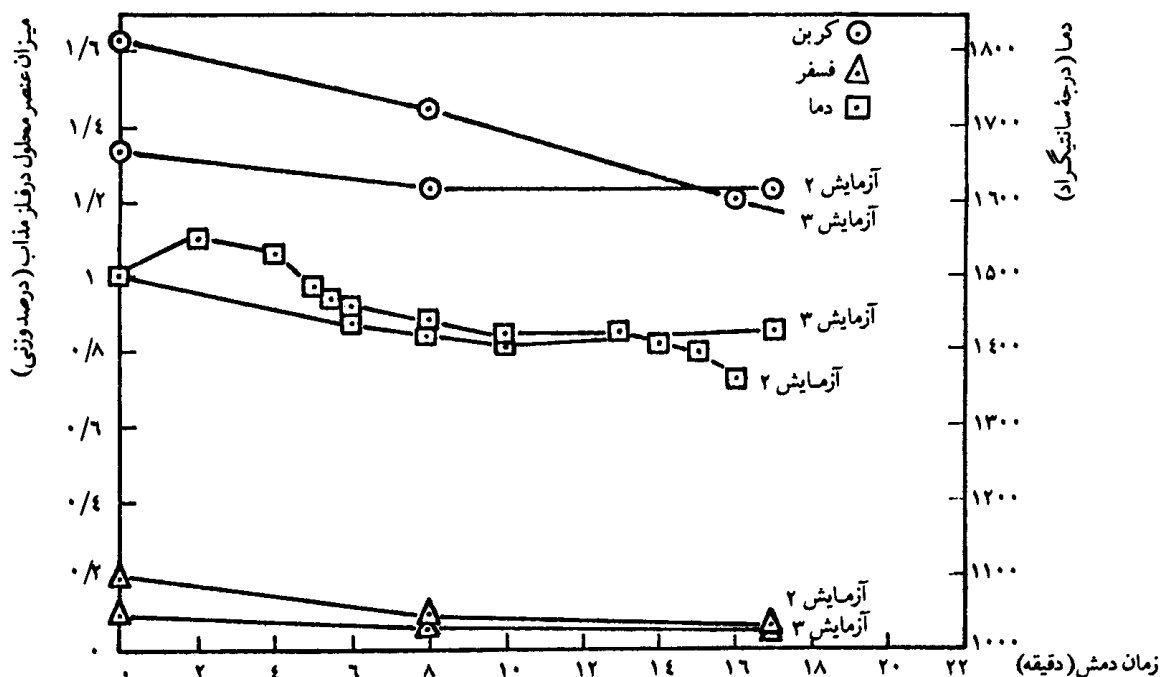
با استفاده از وسایل معمولی موجود در آزمایشگاه، دستگاه ساده‌ای برای دمش پودر مواد تصفیه کننده و سرباره ساز به سطح فلز مذاب ساخته شد (شکل ۲). مواد تصفیه کننده که عبارت بودند از پودر آهک و فلوراسپار، در محفظه شیشه‌ای نشان داده شده در شکل ۲ قرار گرفته و همراه با هوای فشرده به سطح فلز مذاب دمیده شدند. دبی هوا توسط شیر تنظیم و دبی سنج که به طور سری در مدار قرار داشتند، تنظیم شد. دمش هوا به کمک لوله‌ای از جنس آلومینا با قطر داخلی ۵ میلیمتر انجام شد. فاصله لوله و دبی هوا طوری تنظیم شد، که هوا مستقیماً به سطح فلز مذاب برخورد نموده و اکسیداسیون فسفر حتی‌الامکان جلوتر سوختن و یا همزمان با کربن موجود در فولاد انجام شود. شرایط آزمایشها و نتایج به دست آمده در سطرهای ۱ تا ۴ جدول ۲ خلاصه شده‌اند. اطلاعات مشابه مربوط به تصفیه فولاد در کوره ۱۰۰ تنی ال-دی ذوب آهن اصفهان، در سطرهای ۵ و ۶ جدول ۲ ذکر گردیده‌اند [۴].

عملیات دمش و سرباره گیری در دو مرحله انجام شد. زمان هر مرحله حدود ۸ دقیقه بود. با توجه به انجام واکنشهای حرارت زاء، همچون احتراق کربن و فسفر، جریان القایی حین دمش قطع گردید تا دمای حمام مذاب بیش از اندازه بالا نرود. تغییرات محتوی کربن و فسفر و دمای فلز مذاب، طی مراحل دمش برای آزمایشهای ۲ و ۳ در شکل ۳ رسم گردیده است. این اطلاعات بیانگر کاهش همزمان عناصر فسفر و کربن حین عملیات دمش است. مقایسه اطلاعات تجربی حاصل از انجام آزمایشها، در دو مقیاس آزمایشگاهی و صنعتی در جدول ۳ انجام شده است. براساس این اطلاعات، نسبت کاهش فسفر به مواد سرباره ساز در صورت تلفیق دمش هوا و پودر عوامل تصفیه کننده بیشتر است. کسب ارقام قابل استناد در این خصوص، نیاز به آزمایشهای بیشتر بویژه در مقیاس صنعتی دارد.

نوع کوره	آستر کوره	مقدار فلز	آنالیز فلز قبل از فسفرزدایی		آنالیز فلز بعد از فسفرزدایی		زمان دمش* (دقیقه)	مقدار عوامل تصفیه کننده		زمان سرباره زدایی	
			%P	%C	%P	%C		آهک گرم	فلوراسپار (خلوص ۷۰٪)	۱	۲
القایی	منیزیتی	۲۵ کیلوگرم	۰/۰۳۴	۰/۲۰	۰/۰۲۹	۰/۰۵	۶+۸ هوا	۲×۵۰ گرم		دقیقه ۷	دقیقه ۱۶
القایی	منیزیتی	۲۰ کیلوگرم	۰/۲۰	۱/۳۳	۰/۰۵۶	۱/۲۳	۸+۷ هوا	۲×۱۲۵ گرم	۲×۲۵ گرم	دقیقه ۹	دقیقه ۱۷
القایی	منیزیتی	۲۰ کیلوگرم	۰/۰۸۶	۱/۶۲	۰/۰۴۶	۱/۲۰	۸+۸ هوا	۲۵۰ گرم	۵۰ گرم	دقیقه ۹	دقیقه ۱۸
القایی	منیزیتی	۱۵ کیلوگرم	۰/۰۹	۱/۵۳	۰/۰۶	۰/۴۵	۸+۷ هوا	۱۵۰ گرم	۳۰ گرم	دقیقه ۹	دقیقه ۱۶
ال-دی	دولومیتی	۱۰۰ تن	۰/۰۲۴	۳/۸-۴/۳	۰/۰۲۸	۰/۱۵	۲۲ اکسیژن	۹۵۰۰ کیلوگرم	۲۹۰ کیلوگرم	دقیقه ۲۳	—
ال-دی	دولومیتی	۱۰۴ تن	۰/۲۳	۳/۸-۴/۳	۰/۰۱۷	۰/۰۹	۹+۱۲ اکسیژن	۳۵۰۰ کیلوگرم	۳۰۰ کیلوگرم	دقیقه ۱۰	دقیقه ۲۳

* زمان لازم برای سرباره گیری میانی در کوره القایی ۲ دقیقه و در کوره ال-دی ۶ دقیقه است.

جدول ۲ - فسفرزدایی در کوره ۲۵ کیلوگرمی الکتریکی القایی و کوره ۱۰۰ تنی ال-دی ذوب آهن اصفهان



شکل ۳ - تغییرات غلظت و دمای فلز مذاب برحسب زمان دمش در آزمایشهای ۲ و ۳. (شرایط آزمایشها در جدول ۲ ذکر شده‌اند).

آزمایش						کمیت
کوره ال-دی		کوره القایی				
۳۳۰۸۴۷	۱۶۰۷۴۳	۴	۳	۲	۱	
۳/۷	۹/۸	۱/۲	۱/۵	۱/۵۰	۰/۴۰	نسبت آهک و فلورین مصرفی در مقایسه با مقدار فلز (درصد)
۹۲/۶	۸۸	۳۳/۳	۴۶/۵	۷۲/۰	۱۴/۷	میزان کاهش در فسفر اولیه فلز مذاب (درصد)
۲۵	۹	۲۸	۳۱	۴۸	۳۷	نسبت کاهش فسفر به آهک و فلورین مصرفی (درصد تقسیم بر درصد)

جدول ۳ - مقایسه نتایج آزمایشهای تصفیه در کوره های القایی آزمایشگاهی و دمش قلیایی اکسیژن صنعتی.

گوگردزدایی تحت شرایط احیایی

مخلوطی از پودرهای CaO و CaF_2 ، همراه با قطعات ریز CaCO_3 و Al با نسبتهای نشان داده شده در جدول ۴، به کوره الکتریکی القایی با آسترمنیزیته حاوی حدود ۲۰ کیلوگرم فلز مذاب به صورت دستی افزوده شد. پس از چند دقیقه از شروع عملیات، گاز خنثی (نیتروژن) توسط لوله ای از جنس آلومینا به آرامی و با دبی کم بر سطح حمام مذاب درون بوتله دمیده شد، تا از ایجاد شرایط اکسیدی در اثر نفوذ اکسیژن هوا به داخل فلز مذاب جلوگیری گردد. در دقایق ۵ و ۱۵ بعد از شروع عملیات، نمونه برداری به منظور تعیین تجزیه شیمیایی فلز مذاب انجام گرفت. نمونه ها پس از انجماد در هوا، توسط باد فشرده سرد شده و بعد از مدتی در دمای 850°C آنیل گردیدند. نتایج به دست آمده در جداول ۵ تا ۸ ذکر شده است.

آزمایش	درصد وزنی						وزن فلز مذاب (گرم)	وزن سرباره (گرم)	نسبت وزن سرباره به وزن فلز (درصد)
	SiO_2	Al_2O_3	Al	CaF_2	CaCO_3	CaO			
۱	—	—	—	—	۱۰۰	—	۲۵۰۰	۶۰	۲/۴
۲	—	—	۱۰	۲۰	۴۲	۲۸	۲۰۰۰	۵۰۰	۲۵
۳	—	—	۱۰	۲۰	۴۲	۲۸	۲۰۰۰	۸۰۰	۴۰
۴	—	—	۱۰	۱۵	۴۵	۳۰	۲۰۰۰	۵۰۰	۲۵

جدول ۴ - آنالیز شیمیایی سرباره مورد استفاده برای عملیات گوگردزدایی در کوره القایی با آسترمنیزیته.

شماره نمونه	زمان نمونه برداری (دقیقه)	دمای سطح فلز مذاب ($^{\circ}\text{C}$)	تجزیه شیمیایی نمونه (درصد وزنی)	
			C	S
۱	۰	۱۵۵۵	۰/۱۰	۰/۰۳۰
۲	۵	۱۵۵۰	۰/۰۹	۰/۰۲۱
۳	۱۰	۱۵۸۰	۰/۰۷۷	۰/۰۲۲
۴	۱۵	۱۵۹۰	۰/۰۷۰	۰/۰۲۲

جدول ۵ - نتیجه آزمایش ۱ (سطر اول جدول ۴) .

شماره نمونه	زمان نمونه برداری (دقیقه)	دمای سطح فلز مذاب ($^{\circ}\text{C}$)	تجزیه شیمیایی نمونه (درصد وزنی)		
			C	Al	S
۵		۱۴۵۰	۱/۰۳	۰/۰۰۶	۰/۰۴۱
۶	۶	۱۴۶۰	۱/۲۰	۰/۰۷۲	۰/۰۲۰
۷	۱۵	۱۴۷۵	۱/۱۱	۰/۰۳۰	۰/۰۱۵

جدول ۶ - نتیجه آزمایش ۲ (سطر دوم جدول ۴) .

شماره نمونه	زمان نمونه برداری (دقیقه)	دمای سطح فلز مذاب ($^{\circ}\text{C}$)	تجزیه شیمیایی نمونه (درصد وزنی)		
			C	Al	S
۸		۱۴۴۰	۱/۴۱	۰/۰۰۶	۰/۰۱۴
۹	۱۰	۱۴۵۰	۱/۳۷	۰/۱۰۰	۰/۰۱۰
۱۰	۱۶	۱۴۷۰	۱/۵۷	۰/۰۵۴	۰/۰۱۰

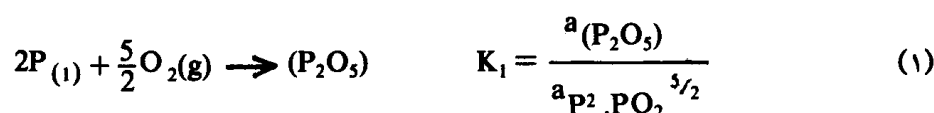
جدول ۷ - نتیجه آزمایش ۳ (سطر سوم جدول ۴) .

شماره نمونه	زمان نمونه برداری (دقیقه)	دمای سطح فلز مذاب (°C)	تجزیه شیمیایی نمونه (درصد وزنی)		
			C	Al	S
۱۱	۰	۱۴۴۰	۱/۱۰	۰/۰۴۲	۰/۰۳۵
۱۲	۱۶	۱۵۰۰	۰/۹۳	۰/۰۰۵	۰/۰۱۴

جدول ۸ - نتیجه آزمایش ۴ (سطر چهارم جدول ۴).

بحث

ریزشدن ذرات آهک و فلور اسپار در صورت استفاده از روش دمش پودر همراه با توزیع یکنواخت این مواد در سطح و حجم فلز مذاب، باعث انحلال سریع مواد سرباره ساز و کاهش اکتیویته P_2O_5 محلول در سرباره می شود:



این موضوع می تواند باعث بهبود شرایط ترمودینامیکی و افزایش سرعت واکنشهای تصفیه در کوره فولادسازی گردد. مقایسه نتایج به دست آمده از عملیات فسفرزدایی در کوره های القایی و ال-دی، نشان می دهد که حتی با وجود افزایش متناوب آهک و فلور اسپار در دقیقه های ۱، ۳، ۶، ۱۱، ۱۴، ۱۵، ۲۰ و ۲۲ در کوره ال-دی (آزمایش سطر آخر جدول ۲)، هنوز هم بازدهی عملیات در روش دمش پیوسته پودر همراه هوا (آزمایشهای ۱ تا ۴ جدول ۲) بیشتر است. اطلاعات جدول ۳ این موضوع را به طور واضحتری بیان می دارد.

تأثیر عملیات سرباره گیری میانی بر بازدهی فرایند فسفرزدایی و گوگردزدایی نیز قابل ملاحظه است. علت این موضوع، کاهش اکتیویته (P_2O_5) در سرباره جدید بدون فسفر و در نتیجه بهبود شرایط ترمودینامیکی مربوط به فسفرزدایی در هنگام سرباره گیری میانی است. نسبت کاهش فسفر به مقدار آهک و فلورین مصرف شده در آزمایش سطر آخر جدول ۲، به مراتب بیشتر از همین نسبت برای سطر ما قبل آخر جدول ۲ در عملیات تصفیه بدون سرباره گیری میانی است. با توجه به وابستگی شدید ترمودینامیکی و سینتیک واکنش اکسیداسیون فسفر به پتانسیل اکسیژن موجود در محل واکنش (رابطه ۱)، به نظر می رسد که بازدهی عملیات فسفرزدایی در صورت دمش گاز اکسیژن به جای هوا در آزمایشهای ۱ تا ۴ جدول ۲، از مقدار نشان داده شده در جدول ۳ نیز بیشتر شود.

با ریز شدن ابعاد دانه ها، در صورت استفاده از پودر آهک و فلورین، سطح تماس مواد جامد و مایع افزایش یافته و بر سرعت تشکیل ترکیبات فسفاتی افزوده خواهد شد:



افزایش تدریجی و پیوسته آهک و فلورین، سبب جلوگیری از سرد شدن ناگهانی فلز مذاب و انباشته شدن موضعی مواد سرباره ساز در مناطق خاصی از سطح و حجم حمام مذاب می شود. عمل اخیر در صورت وقوع، می تواند باعث کاهش

سطح مشترک عوامل ترکیب شونده در واکنش ۲ و کاهش سرعت فسفرزدایی از فولاد مذاب شود. سرعت دمش و عمق نفوذ گاز (هوا یا اکسیژن) به داخل حمام مذاب، بر بازدهی عملیات فسفرزدایی نیز تأثیر می‌گذارد. افزایش سرعت دمش گاز، باعث کنار رفتن سرباره مذاب و ورود اکسیژن به داخل فولاد می‌شود. نفوذ اکسیژن به فواصل دور از سطح، می‌تواند باعث سوختن کربن قبل از ترکیب فسفر با اکسیژن شود. لذا، لازم است دمش هوا یا اکسیژن با سرعتی انجام شود که فقط لایه سطحی سرباره را کنار زده و با سطح فلز مذاب برخورد نماید. در این صورت، ترکیب فسفر با هوای دمیده شده همزمان و یا حتی قبل از اکسید شدن کربن میسر خواهد بود (شکل ۳).

نتیجه متالوگرافی نمونه‌ها نشان می‌دهد، که ریز ساختار نمونه اول به دلیل مقدار نسبتاً کم کربن قبل و بعد از عملیات دمش، فریتی است که با توجه به حلالیت قابل ملاحظه فسفر در فاز آلفا [۵]، فازهای پرفسفر در این نمونه‌ها دیده نمی‌شود. ریز ساختار نمونه شماره ۳ قبل و بعد از عملیات فسفرزدایی در شکل ۴ نشان داده شده است. عکسها به وضوح می‌توانند زمینه پرلیتی — سمنتیتی نمونه‌ها را نشان دهند. در عین حال، کاهش ضخامت رگه‌های سفید رنگ سمنتیت با کاهش محتوای کربن نمونه‌ها در اثر عملیات تصفیه به خوبی آشکار است. لکه‌های کروی شکل تیره رنگ که با رسم حلقه به دور آنها مشخص شده‌اند، نمایانگر ترکیبات گوگردی هستند. کاهش مقدار این ترکیبات طی عملیات تصفیه نیز، به خوبی آشکار است. البته این کاهش به علت اکسیدی بودن اتمسفر کوره، چندان زیاد نیست.

الف

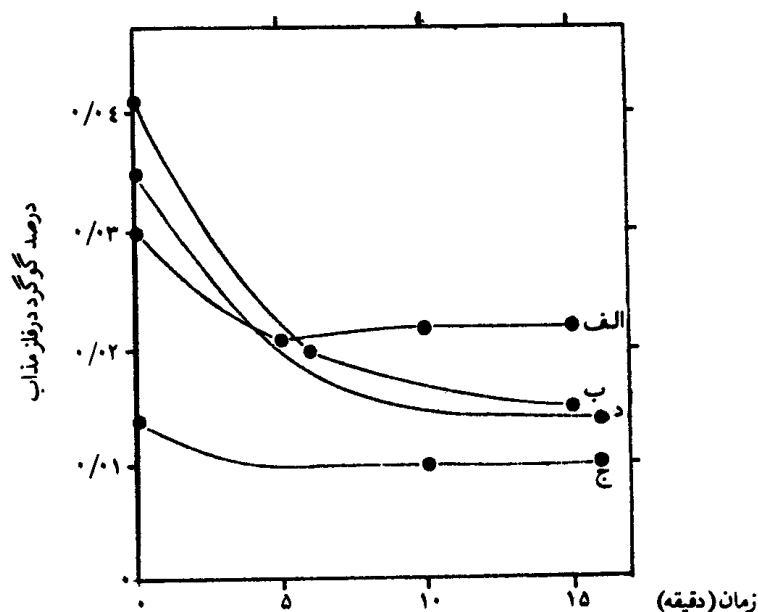
ب

شکل ۴ — ریزساختار نمونه شماره ۳، الف — قبل از تصفیه و ب — پس از تصفیه، بزرگمایی در هر دو تصویر ۱۰۰ است.

کاهش محتوای گوگرد موجود در فلز مذاب در اثر گذشت زمان، طی آزمایشهای گوگردزدایی (جدول ۴ تا ۸) در شکل ۵ نشان داده شده است. براساس این اطلاعات، مقدار گوگرد موجود در آهن مذاب در بدو امر (دقایق ۴ تا ۸) بیشترین افت را دارد و سپس در مورد سرباره ۱ جدول ۴ که از ظرفیت پذیرش گوگرد پایینی برخوردار است، افزایش می یابد (منحنی الف شکل ۵) و در مورد سایر سرباره ها تقریباً ثابت باقی می ماند (منحنیهای ب، ج و د شکل ۵). تفاوت قابل توجه ظرفیت پذیرش گوگرد سرباره های مورد استفاده، مربوط به اختلاف خلوص مواد مصرفی، مقدار سرباره و ترکیب شیمیایی فلز مذاب است (جدول ۴). از لحاظ بازگشت گوگرد، تفاوت رفتار سرباره ۱ با سایر سرباره ها، مربوط به کاهش کربن در عملیات گوگردزدایی در سرباره ۱ (جدول ۵)، در مقابل افزایش کربن در عملیات مشابه با سرباره های ۲ و ۳ (جدول ۶ و ۷) است. تغییر میزان کربن موجود در فلز مذاب، می تواند به علت تغییر غلظت آلومینیم محلول و تماس هوا با فلز در نتیجه چرخش حمام مذاب باشد.

نقش سینتیک انتقال در خروج گوگرد از فلز مذاب و برقراری شرایط تعادل ترمودینامیکی نیز مهم است. این در حالی است که به دلیل بالا بودن دما، نقش سینتیک شیمیایی آنچنان عمده نیست. علیهذا، تجمع سرباره جامد روی سطح فلز مذاب، می تواند باعث کند شدن فرایند انتقال و افزایش زمان تصفیه شود. حال در صورتی که دما افزایش یابد، یا تغییر ترکیب شیمیایی سرباره باعث افزایش میزان سیالیت آن شود، انحلال ذرات جامد باعث بهبود شرایط و افزایش بازدهی عملیات خواهد شد (شکل ۵ - الف).

از مقایسه اطلاعات جدولهای ۶، ۷ و ۸ نتیجه می شود که با وجود تشابه ترکیب شیمیایی سرباره های ۲، ۳ و ۴، درصد جذب گوگرد توسط سرباره های ۲ و ۴ به مراتب بیشتر از مقدار این درصد برای سرباره ۳ است. علت اختلاف را در تفاوت اکتیویته گوگرد در حمام مذاب باید جستجو کرد. نقصان محتوای اولیه گوگرد (نقطه شروع) در بار مورد استفاده در آزمایش ۳، سبب تنزل اکتیویته گوگرد و کاهش قدرت گوگردزدایی سرباره می شود. در عین حال، میزان نهایی گوگرد فلز مذاب در آزمایش ۳، به مراتب کمتر از این میزان در سایر آزمایشها است (شکل ۵).



شکل ۵ - نتیجه آزمایشهای گوگردزدایی با سرباره الف - سطر اول جدول ۴، ب - سطر دوم جدول ۴، ج - سطر سوم جدول ۴ و د - سطر چهارم جدول ۴.

با بررسی نتایج آزمایشهای ۲ و ۴، تأثیر افزایش CaF_2 بر قدرت گوگردزدایی سرباره به وضوح روشن می‌شود. علت این امر، کاهش دمای ذوب و افزایش سیالیت سرباره در اثر انحلال CaF_2 در سرباره است. با ملاحظه مقدار آلومینیوم موجود در فلز مذاب در مراحل مختلف آزمایشهای ۲ و ۳، دیده می‌شود که حدود نصف این مقدار در دقایق اولیه آزمایش صرف اکسیژن زدایی از فلز مذاب شده است. اکسید آلومینیم حاصل نیز وارد فاز سرباره شده و مابقی آلومینیم باعث حفظ شرایط احیایی در محیط می‌شود.

نتیجه متالوگرافی و حکاکی نمونه‌های ۵ و ۷ (آزمایش ۲ - قبل و بعد از عملیات گوگردزدایی)، نشان دهنده تشکیل زمینه مارتنزیتی به علت سرعت زیاد سرد کردن توسط هوای فشرده و جدا شدن سمیتیت ثانویه در اطراف بعضی از دانه‌ها در اثر کربن بالایی باشد (شکل ۶). وجود آخالهای نسبتاً ریز در نمونه شماره ۵، نشانگر بالا بودن درصد گوگرد (۰/۰۴۱ درصد) و حذف آخالها در نمونه شماره ۷، نشانگر کاهش قابل ملاحظه درصد گوگرد (۰/۰۱۵ درصد) است. مقاطع میکروسکوپی نمونه‌های شماره ۸ و ۹ (آزمایش ۳ - قبل و بعد از عملیات گوگردزدایی) نشان دهنده وجود نوارهای پهن سمیتیت ثانویه در مرز دانه‌ها، به علت مقدار زیاد کربن (۱/۴۱ و ۱/۵۷ درصد) و فاز نسبتاً یکنواخت شبیه مارتنزیت تمپر شده برای نمونه گوگردزدایی نشده و پرلیت برای نمونه گوگردزدایی شده در داخل دانه‌های آستنیت است (شکل ۷ - الف و شکل ۸). توزیع آخالهای ریز سولفیدی در نمونه گوگردزدایی نشده، در بزرگمایی ۴۰۰ در شکل ۷ - ب دیده می‌شود. کاهش تعداد و اندازه این آخالها در اثر عملیات گوگردزدایی نیز، با مقایسه شکلهای ۷ و ۸ به خوبی آشکار می‌شود. مقایسه ابعاد دانه‌ها در نمونه‌های ۸ و ۹ (شکلهای ۷ و ۸) نشان دهنده نقش احتمالی ترکیبات گوگرد در ریز کردن دانه‌های آستنیت می‌باشد.

تصویر مقاطع میکروسکوپی نمونه‌های ۱۱ و ۱۲ (آزمایش ۴ - قبل و بعد از گوگردزدایی) در شکل ۹ نمایش داده شده است. به علت سرد شدن نمونه‌ها در کوره، ساختار درونی دانه‌ها به شکل مارتنزیت تمپر شده و پرلیت می‌باشد. حضور سمیتیت ثانویه در مرز دانه‌ها و آخالهای سولفیدی در تمام مقطع نمونه ۱۱ در شکل ۹، به وضوح آشکار است. پوشیده شدن تقریباً کامل سطح مقطع نمونه ۱۲ از پرلیت ظریف، به دلیل نزدیک بودن میزان کربن نمونه به نقطه یوتکتوئید است. به علت کاهش قابل ملاحظه محتوای گوگرد در اثر عملیات گوگردزدایی، اندازه آخالهای سولفیدی در نمونه ۱۲ به میزان قابل توجهی کاهش یافته است.

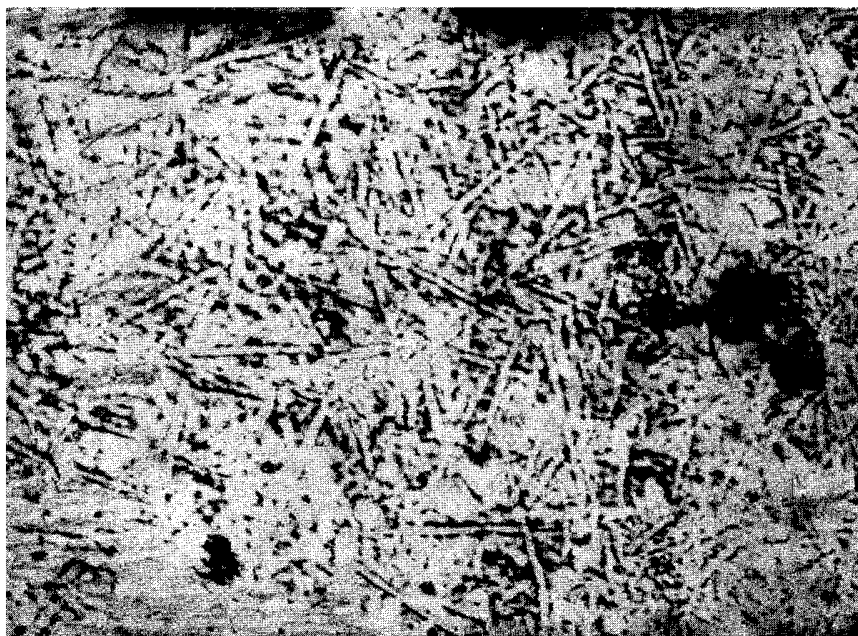
جمع‌بندی

کاهش میزان فسفر و گوگرد موجود در آهن مذاب از طریق افزایش سرباره آهنکی و دمش گاز (هوا برای فسفرزدایی و ازت برای گوگردزدایی) آزمایش شده است. تأثیر عواملی همچون نوع و میزان مواد تصفیه کننده، نحوه افزودن سرباره و شرایط کوره در هنگام تصفیه، بر بازدهی عملیات و خواص فولاد حاصل مورد تحقیق قرار گرفته است. نتیجه آزمایشها نشان می‌دهد که برای افزایش بازدهی عملیات تصفیه، به روشهای زیر می‌توان عمل نمود:

- ۱ - توزیع یکنواخت و تدریجی مواد تصفیه کننده، به نحوی که بیشترین تماس بین فلز و سرباره نتیجه شود.
- ۲ - کاهش اندازه دانه‌ها، در صورت استفاده از مواد سرباره ساز جامد.
- ۳ - دمش پودر مواد سرباره ساز همراه گاز.
- ۴ - به هم زدن شدید فازها برای ایجاد تلاطم در حمام مذاب، به طوری که سرعت انتقال عوامل واکنش به محل فعل و انفعالات تصفیه، حداکثر شود.
- ۵ - افزایش سیالیت سرباره از طریق تغییر ترکیب شیمیایی و دمای انجماد سرباره.



الف



ب

شکل ۶ - تصویر میکروسکوپی مقطع حکاکی شده نمونه، الف - شماره ۵ قبل از عملیات گوگردزدایی و ب - شماره ۷ پس از عملیات گوگردزدایی در بزرگنمایی ۱۰۰.

- ۶ — افزایش مقدار سرباره و تکرار سرباره گیری، به منظور کاهش اکتیویته ترکیبات فسفر و گوگرد موجود در سرباره.
- ۷ — تنظیم دمای حمام مذاب برای رسیدن به بهترین شرایط ترمودینامیکی و سینتیکی لازم، برای پیشرفت سریع واکنشهای تصفیه.
- نتیجه متالوگرافی نمونه های جامد قبل و بعد از عملیات فسفرزدایی، نشان دهنده انحلال قابل ملاحظه فسفر در فاز آلفا است. به طوری که در نمونه دارای کمتر از ۰/۰۸۶ درصد فسفر، رسوبات پرفسفر در تصویر میکروسکوپی با بزرگنمایی ۱۰۰ دیده نمی شود. برخلاف فسفر، نتیجه متالوگرافی نمونه های حاوی گوگرد، حتی با درصدهای کم (حدود ۰/۰۱ درصد)، امکان تشکیل آخالهای سولفیدی در داخل و مرزخانه ها را نشان می دهد. تأثیر تشکیل این آخالها بر خواص فیزیکی و مکانیکی فولادها، در جای دیگری تشریح شده است [۶].

الف

ب

- شکل ۷ — تصویر میکروسکوپی مقطع حکاکی شده، نمونه شماره ۸ (آزمایش ۳ قبل از عملیات گوگرد زدایی)، الف — در بزرگنمایی ۱۰۰ و ب — در بزرگنمایی ۴۰۰.

شکل ۸ - تصویر میکروسکوپی مقطع حکاکی شده، نمونه شماره ۹ (آزمایش ۳ بعد از عملیات گوگردزدایی) در بزرگنمایی ۱۰۰.

الف

ب

شکل ۹ - تصویر میکروسکوپی مقطع حکاکی شده، الف - نمونه ۱۱ (آزمایش ۴ - قبل از گوگرد زدایی) و ب - نمونه ۱۲ (آزمایش ۴ - بعد از گوگرد زدایی) در بزرگنمایی ۱۰۰

مراجع

- [1] Stubbles, J.R., «Phosphorus and Sulfur in Steelmaking», Partsito V, June 1986, 44-55, July 1986, 60-61, August 1986, 47, September 1986, 68-70, October 1986, 50.
- [2] Mori, K., Wada, H. and Pehke, R.D., «Simultaneous Desulfurization and Dephosphorization Reactions of Molten Iron by Soda Ash Treatment», *Met. Trans. B*, 16B, (1985) 303-312.
- [3] Davies, I., «Advances in Electric Melting for Foundries», *Metals and Materials*, November (1986) 701-703.

[۴] صدر نژاد، خطیب‌الاسلام. «گزارش پیشرفت کار ۲، پروژه تحقیقاتی کاهش فسفر و گوگرد از فراورده‌های ذوب»، دانشگاه صنعتی شریف، بهمن ۱۳۶۶.

[۵] صدر نژاد، خطیب‌الاسلام. «تأثیر فسفر بر خواص فولاد»، نشریه دانشکده فنی دانشگاه تهران - برای چاپ ارسال شده است.

[۶] صدر نژاد، خطیب‌الاسلام. «نوع، شکل و تأثیر ترکیبات گوگرد در فولاد»، نشریه علمی و فنی وزارت معادن و فلزات، شماره ۳، ۱۳۶۷، ۲۶-۳۳.

تاریخ دریافت: مهرماه ۱۳۶۸

تاریخ تصویب: اسفندماه ۱۳۶۸