دانشگاه شهید چمران اهواز
انجمن آهن و فولاد ایران
گروه ملی صنعتی فولاد ایران

سمپوزیوم فولاد ۸۷
۱۳ و ۱۴ اسفند ماه ۸۷
اهواز - دانشگاه شهید چمران

تولید فرو کروم از سرباره و غبار کوره‌های تولید فروکرم به روش گندله دولایه‌ای

محمد پاکدل[1]، علی دباغ[2]، ابراهیم غفاری[3]، ناصر توحیدی[4]
۱ و ۲ و ۳- کارشناس ارشد مهندسی مواد و متالورژی- پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران
۴- دانشکده مهندسی مواد و متالورژی- پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران

چکیده

در فرآیند تولید فولادهای مخصوص در کوره‌های قوس الکتریکی، مقادیر قابل توجهی از فلزات با ارزش وارد سرباره و غبار می‌گردند. سرباره و غبار حاصل از تولید فولاد آلیاژی، در آب و باران حل شده و موجب آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی و خاک می‌گردند. بنابراین از یکسو لزوم حفاظت از محیط زیست و از سوی دیگر ارزش اقتصادی عناصر آلیاژی موجود در غبار و سرباره، بازیافت این مواد از غبار و سربارهٔ کوره‌های قوس الکتریکی فولادهای مخصوص را امری ضروری نموده است. در این پژوهش به منظور بازیافت سرباره و غبار تولیدی در شرکت‌های تولید فولاد آلیاژی در ایران از فناوری گندله دو لایه ای استفاده شد و احیاپذیری دو نوع گندله بدون چسب و با ۳ درصد چسب بنتونیت باهم مقایسه گردید. نتایج تحقیق حاکی از آن است که احیاء گندله‌ها در دمای ^{o}C ۱۵۵۰ و مدت زمان ۳ ساعت، می‌تواند موجب بازیافت آهن و کروم به صورت فاز فروکروم گردد. ولی از آنجایی که وجود بنتونیت به تشکیل فازهای شیشه ای در سرباره و غبار دامن می‌زند، کاهش بازده احیا را در پی دارد.

کلمات کلیدی: بازیافت، گندله‌های دولایه ای، فروکروم، بنتونیت، سرباره کوره قوس الکتریکی.

[1] mohammadpakdelmp@gmail.com
[2] dabbagh_ali2003@yahoo.com

مقدمه

یک گندله مرکب[1] از دو جزء تشکیل شده است: هسته مرکزی شامل مخلوطی از پودر اکسیدهای معدنی و مواد احیا کننده و لایه خارجی متشکل از پودر ریز اکسیدهای معدنی بدون مواد احیا کننده که هسته مرکزی را پوشانده اند. در نتیجه پخت گندله مرکب، هسته کاملا احیا شده و تبدیل به یک توده متخلخل می‌شود و پوسته آن سینتر شده و به صورت جزئی احیا می‌گردد. ایده استفاده از گندله‌های مرکب در سالهای ۸۱ الی ۸۴ میلادی توسط گوپتا[2] و شارما[3] مطرح گردید [۱]. تا سال ۱۹۹۲ میلادی مشکل عمده استفاده از گندله‌های مرکب این بود که اکثر گندله‌ها پس از پخت ترک می‌خوردند، تا اینکه میسرا[4] در سال ۱۹۹۲ موفق به تهیه گندله‌های بدون ترک گردید. گوپتا تشخیص داد در صورتی که گندله‌های مرکب دارای درجه فلزی بالا باشند می‌توان آنها را در کوره بلند شارژ کرد، چون علاوه بر استحکام مناسب، دارای صرفه اقتصادی مناسب، مقاومت بالا در مقابل اکسیداسیون حین انبار کردن وسهولت تهیه بوده و امکان استفاده از دور ریزهای صنعتی در تهیه آنها نیز وجود دارد. گوپتا به این نتیجه رسید که گندله‌های مرکب اکسید آهن- زغال سنگ را می‌توان به روشی مشابه روش پخت گندله‌های اکسیدی اما بدون نیاز به اتمسفر احیائی در سیستم‌های معمولی پخت[۲]. درصد احیای گندله‌ها تابع مستقیم زمان نگه داری در سه منطقه حرارتی پیش گرم کردن، حرارت دادن و سینترینگ می‌باشد. زمان بندی ایده آل برای پخت گندله‌های مرکب عبارت از پیش گرمایش سریع بدون ترک خوردن گندله‌ها، زمان گرمایش کوتاه همراه با بیشترین درصد احیاء و زمان مختصری برای سینترینگ گندله‌ها در دمای بالا به منظور افزایش استحکام گندله‌ها می‌باشد [۳].

مواد و روش تحقیق

آنالیز شیمیایی سرباره و غبار مورد آزمایش در جدول ۱ داده شده است. سرباره شرکت فروکروم سبزوار پس از خردایش در سنگ شکن فکی با دانه بندی ۱۰-۳ میلیمتر، آسیا شده و تحت تجزیه سرندی قرار گرفت و سپس از نمونه‌های آسیا شده آنالیز شیمیایی (XRF) و آنالیز فازی (XRD)گرفته شد. کک به عنوان عامل احیاء کننده در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت. برای ساخت گندله از یک دیسک چرخان با قطر ۶۰ سانتیمتر، زاویه ۵۳/۹ درجه باافق و سرعت چرخش ۹ دور بر دقیقه استفاده شد.

[1] Composite pellet
[2] Gupta
[3] Sharma
[4] Misra

پس از خشک کردن گندله‌های خام در کوره با دمای ۱۳۰ °C و مدت زمان ۳ ساعت، آنها را مجددا در دیسک گندله ساز قرار داده و لایه دوم پودر سرباره و غبار بر روی آنها پوشش داده شد. پس از ساخت گندله‌های دولایه ای، یک مرحله خشک کردن مشابه روش قبل روی آنها انجام گرفت.

به منظور انجام واکنش احیا از دستگاه TGA استفاده شد. در این دستگاه، نمونه توسط یک سبد نسوز در کوره دارای اتمسفر گاز نیتروژن قرار گرفته و سبد از طریق یک زنجیر فلزی به یک ترازوی الکتریکی دقیق متصل می‌گردد و بنابراین می‌توان به صورت مداوم، نرخ تغییر وزن نمونه را ثبت کرد. عمل احیاء گندله‌های دو لایه ای در دماهای مختلف و به مدت سه ساعت انجام گرفت و در بازه‌های زمانی ۱۵ دقیقه ای وزن گندله‌ها ثبت گردید. جهت بررسی مورفولوژی نمونه‌های اولیه و محصول نهایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل CAmbridge S360 و برای شناسایی ترکیب فازی نمونه‌های اولیه از آنالیز فازی توسط دستگاه Philips PW 1730 با پرتو تولید کننده $Cu\ K_\alpha$ با ولتاژ شتاب دهنده ۴۰kV استفاده شد.

نتایج و بحث

نتایج مربوط به آنالیز فازی پودر سرباره و غبار به دست آمده از کوره قوس الکتریکی در شکل۱ نشان داده شده است با توجه به اینکه آنالیز فازی تنها قادر به شناسایی فازهایی با بیش از ۴ درصد است، لذا ترکیبات گوگرد و کربن در آنالیز فازی حضور ندارند. ملاحظه می‌شود که MgO به صورت ترکیبات Mg_2SiO_4 و $MgAl_2O_4$ در مواد اولیه حضور دارد. در شکلهای ۲ تا ۴، آنالیز فازی گندله‌های احیا شده در شرایط گوناگون دمایی دیده می‌شود. در شکل۲ مشاهده می‌شود که مغزی گندله‌هایی که در دمای ۱۱۵۰°C به مدت سه ساعت احیا شده اند، شامل کرومیت و اسپینلهای $MgAl_2O_4$, Mg_2SiO_4 و $(Mg,Fe)_2SiO_4$ و پوسته آنها حاوی اکسیدهای فلزی آهن و کروم و اسپینلهای Mg_2SiO_4 و $MgAl_2O_4$ می‌باشد. همچنین آنالیز نقطه ای مناطق سفید رنگ موجود در عکسهای SEM شکل ۵-a نشان می‌دهد که این مناطق، فاز فلزی حاوی آهن هستند. لذا می‌توان گفت دمای ۱۱۵۰°C برای احیاء اکسیدهای کروم کافی نیست؛ بنابراین از بررسی تصاویر XRD مربوط به پوسته گندله‌های دو لایه ای که در دمای ۱۱۵۰°C احیا شده است و مقایسه آن با آنالیز XRD مواد خام می‌توان گفت کربن در این دما اکسیدهای آهن موجود در مغزی گندله را احیا می‌کند و محصول واکنش احیا که گاز منواکسید کربن است هنگام خروج از گندله، هماتیت موجود در پوسته را به مگنتیت احیا نموده و از خلل و فرج موجود در پوسته به خارج از گندله منتقل می‌شود. از شکل ۳ چنین برداشت می‌شود که مغزی گندله‌هایی که در دمای ۱۲۵۰°C احیا شده اند شامل مخلوط فازهای FeO، $(Mg,Fe)_2SiO_4$، Mg_2SiO_4 و مقدار کمی آلیاژ

فروکروم است و پوسته گندله‌هایی که در این دما احیا شده اند شامل مخلوط فازهای FeO، $MgAl_2O_4$، Mg_2SiO_4 و کرومیت می‌باشد. بنابراین با مقایسه شکلهای ۲ و ۳ می‌توان گفت پتانسیل احیائی گاز خروجی با افزایش دما زیاد می‌شود به گونه ای که در دمای ۱۲۵۰°C، منواکسید کربن حاصل از واکنش احیا، هماتیت موجود در سطح گندله‌های دولایه ای را به ووستیت احیاء نموده است در صورتی که در ۱۱۵۰°C، هماتیت به مگنتیت احیا شده بود. همچنین پیک‌های مربوط به فاز فلزی حاوی آهن در ۱۲۵۰°C نسبت به دمای ۱۱۵۰°C بلندتر شده اند که به صورت تقریبی نشان می‌دهد راندمان احیا با افزایش دما زیاد شده است. اکسید کروم موجود در مغزی به مقدار بسیار کمی‌احیا شده است و آنالیز XRD آن را به صورت آلیاژ فروکروم نشان می‌دهد.

در شکلهای ۵ و ۶، تصاویر SEM هسته گندله‌های دولایه ای احیا شده در دماها و زمانهای مختلف دیده می‌شود. همانطور که در این شکلها دیده می‌شود، پس از احیا، چهار منطقه عمده در مغزی گندله تشکیل می‌گردد: زمینه که بخش عمده مغزی گندله را به خود اختصاص می‌دهد. ذرات فلزی که در اثر احیای اکسیدهای فلزی پدید می‌آیند، جوانه‌های فاز فلزی که از رشد آنها فاز F به وجود می‌آید و حفره‌ها. در این تصاویر، عمده ذرات فلزی در کنار حفره‌ها دیده می‌شوند.

در ۱۳۵۰°C جوانه‌های فروکروم (N_2) در اطراف فاز فلزی غنی از آهن (F) در حال رشد هستند. آنچه کاملاً مشخص است این که فروکروم در اطراف مناطق غنی از آهن تشکیل می‌شود و با گذشت زمان در اثر نفوذ کروم به داخل فاز فلزی غنی از آهن، کلونی‌های فروکروم رشد می‌کنند (شکل ۶-a). از مقایسه شکل‌های ۲ و ۳ و ۴ چنین بر می‌آید که در ۱۳۵۰°C علاوه بر احیای کروم و تشکیل آلیاژ فرو کروم کماکان احیای آهن نیز صورت می‌گیرد و پیک‌های مربوط به $(Mg,Fe)_2SiO_4$ با گذشت زمان شدید تر شده است. در شکل ۶-b جلای فلزی کلونی کاملاً مشخص است. خط سیاه رنگی که در این شکل در میان فاز FC دیده می‌شود احتمالاً مرز بین دو کلونی است، به عبارت دیگر این خط می‌تواند مربوط به تلاقی دو کلونی فاز FC پس از رشد باشد. آنالیز نقطه ای منطقه 'A که در شکل ۶-b توسط ناحیه 'B محصور شده نشان می‌دهد که این منطقه همان فاز فلزی حاوی آهن است که نسبت به مورد مشابه در دمای ۱۳۵۰°C کوچکتر شده و آهن آن از حدود ۱۳ به ۹/۳۲ درصد وزنی کاهش یافته است؛ علت این کاهش، خروج آهن از فاز فروکروم و تشکیل فاز جدیدی در مجاورت آن است و فاز فروکروم کماکان تا کاهش آهن به حداقل مقدار ممکن (در صورت فراهم بودن شرایط ترمودینامیکی) به رشد خود ادامه خواهد داد. آنالیز نقطه ای نشان می‌دهد که منطقه سفید رنگ 'B در شکل ۶-b، آلیاژ فرو کروم است که شامل ۴۲ درصد کروم و ۵۸ درصد آهن می‌باشد. مقایسه شکل ۴-a و b نیز نشان می‌دهد که با زیاد شدن دما، مقدار فروکروم (مناطق خاکستری در عکس‌های SEM) افزایش می‌یابد.

در شکل ۶-c و d مشاهده می‌شود شکل ظاهری فاز F محصور در آلیاژ فروکروم تقریباً دایره است؛ می‌توان گفت نفوذ آهن از فاز F به بیرون و یا نفوذ کروم به داخل این فاز از تمام جهات یکسان می‌باشد و جهتی خاص که نفوذ در آن جهت نسبت به سایر جهات ارجحیت داشته باشد وجود ندارد.

از شکل ۶-d و e بر می‌آیدکه F که در بین آلیاژ فروکروم محصور شده است به مرور زمان تحلیل می‌رود و جای خود را به فروکروم می‌دهد. البته این مناطق به طور کامل حذف نمی‌شوند و همان گونه که در شکل دیده می‌شود نقاط سفید رنگی در میان منطقه فروکروم وجود دارد که احتمالاً این نقاط سفید رنگ همان مناطق فاز F بوده اند که تا حد امکان آهن موجود در آنها در تشکیل فروکروم شرکت کرده و MgO و SiO_2 موجود در آنها وارد زمینه شده و همراه با Al موجود در زمینه، فازهای $MgAl_2O_4$ و Mg_2SiO_4 را تشکیل داده اند.

آنالیزهای نقطه ای نشان می‌دهدکه در ۱۵۵۰°C با افزایش زمان احیا از یک ساعت به سه ساعت، میزان کروم در آلیاژ فروکروم از ۵۴ درصد وزنی به حدود ۶۳ درصد وزنی افزایش می‌یابد و می‌توان چنین نتیجه گرفت که نتیجه سه ساعت احیاء گندله‌های دو لایه ای در این دما، بازیابی آهن و کروم موجود در سرباره می‌باشد.

آنالیز XRD شکل ۷-a حاکی از حضور فاز $MgAl_2O_4$, Mg_2SiO_4 و $(Mg,Fe)_2SiO_4$ به مقدار جزئی است. مشاهده می‌شود که شدت پیک‌های مربوط به Fe و Cr در این شکل نسبت به دماهای پائین تر، بیشتر بوده که احتمالاً نشان دهندهٔ احیای بیشتر گندله ساخته شده در دمای ۱۵۵۰°C است. همچنین با توجه به شکلهای ۶ و ۷ نتیجه می‌شود که در گندله‌های حاوی ۳ درصد بنتونیت، در زمان ثابت فاز حاوی آهن (فازF) کمتر تحلیل رفته و به تبع آن آلیاژ فروکروم کمتری تولید شده است. بنابراین می‌توان گفت افزودن ۳ درصد چسب بنتونیت به بار گندله‌ها سبب تاخیر در مرحله مربوط به تولید آلیاژ فروکروم می‌شود. از مقایسه ترکیب شیمیائی زمینه بین حالتی که گندله‌ها با ۳ درصد چسب بنتونیت و بدون چسب ساخته شده اند مشاهده می‌شود که با افزودن ۳ درصد چسب بنتونیت محتوی آهن زمینه پس از سه ساعت خود احیائی در ۱۵۵۰°C از ۱/۲۶ به ۱/۶۹ درصد وزنی و محتوی کروم آن از ۱/۹۳ به ۲/۲۷ درصد وزنی افزایش یافته است. این امر موید این مطلب است که در گندله‌های حاوی ۳ درصد بنتونیت، در زمان ثابت فاز حاوی آهن کمتر تحلیل رفته و به تبع آن آلیاژ فروکروم کمتری تولید شده است؛ به عبارت دیگر افزودن بنتونیت سبب کندتر شدن مرحله نفوذ آهن از فاز F به فاز FC و (یا) نفوذ کروم به داخل فاز FC است.

نتیجه گیری

۱- استفاده از ۳ درصد چسب بنتونیت به منظور افزایش استحکام گندله‌های دولایه ای، به تشکیل فاز شیشه ای از ناخالصی‌های موجود در سرباره و غبار دامن می‌زند و راندمان احیا را کاهش می‌دهد.

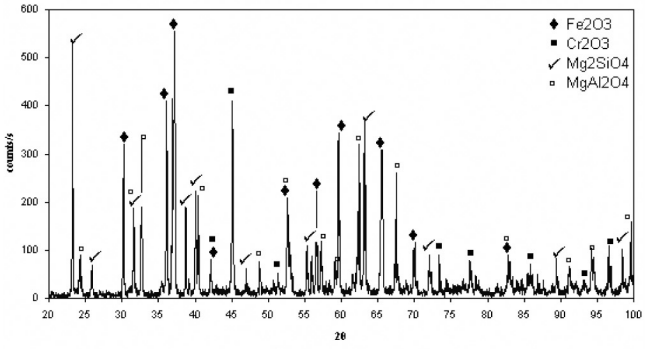
۲- برای بازیافت سرباره و غبار تولید فروکرم به منظور بازگشت به چرخه تولید، احیای کربوترمی‌پودر غبار و سرباره روش مناسبی است. در این حالت امکان بازیابی کروم جهت کاربرد در صنایع فولادسازی، شیشه‌سازی و همچنین تولید پوکه‌های صنعتی و پشم شیشه فراهم می‌گردد.

مراجع

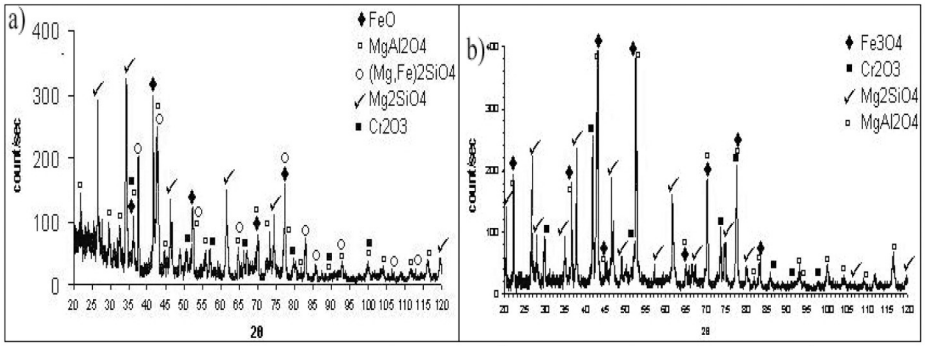
[1] R. C.Gupta: Int. Symp. "On Use of Sponge Iron in Electric Arc Melting Units", Hyderabad, India, July 1984, P.75.
[2] H. Rumpf, "The strength of granules and agglomerates", agglomeration (ed.W. Knepper). New York Interscience 1962, pp. 379-418.
[3] K. Meyer, "Pelletizing of iron ores" Springer verlag Berlin Heidelberg, New York 1980, pp. 232-255.

جدول ۱. آنالیز شیمیایی سرباره و غبار کوره قوس شرکت فروکروم سبزوار.

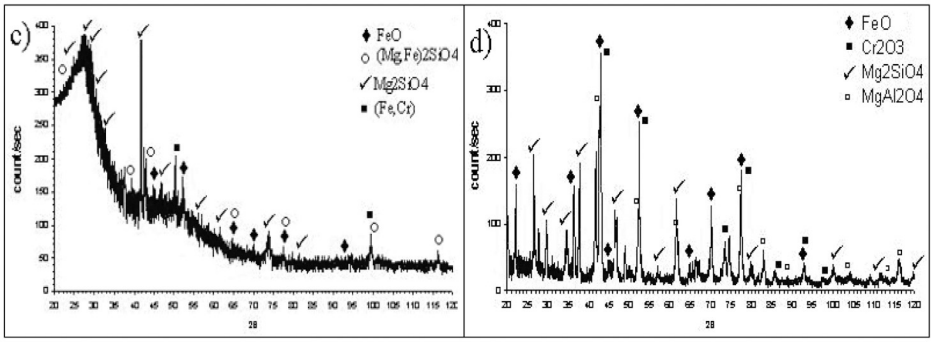
Al_2O_3	C	CaO	Cr_2O_3	Fe_2O_3	MgO	S	SiO_2	Other
۱۸/۱	۰/۵	۱/۳۴	۱۰/۵	۶	۲۷/۹	۰/۴۳	۳۳/۳	۰/۹



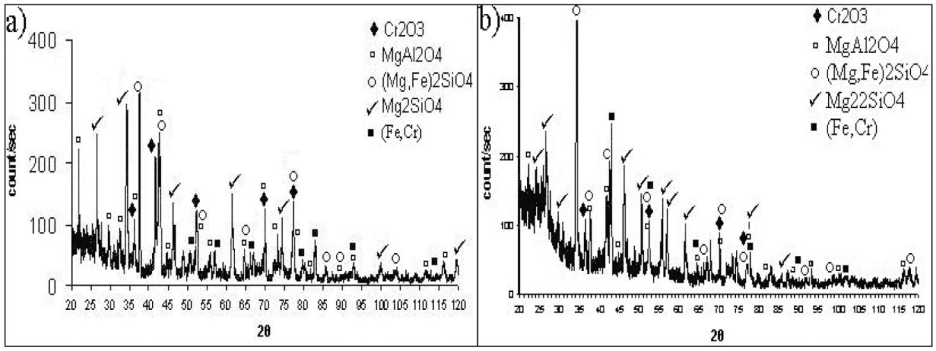
شکل ۱. آنالیز فازی غبار و سرباره اولیه.



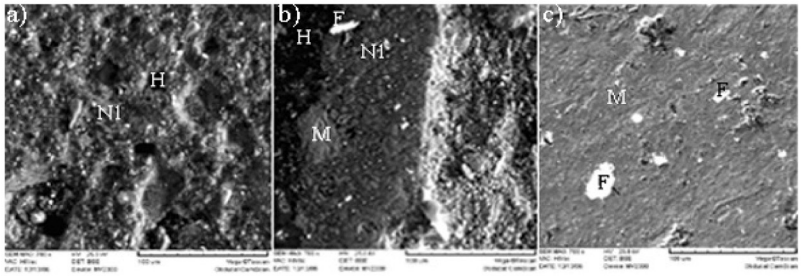
شکل ۲. آنالیز فازی a) مغزی و b) پوسته گندله بدون چسب پس از سه ساعت احیا در ۱۱۵۰°C.



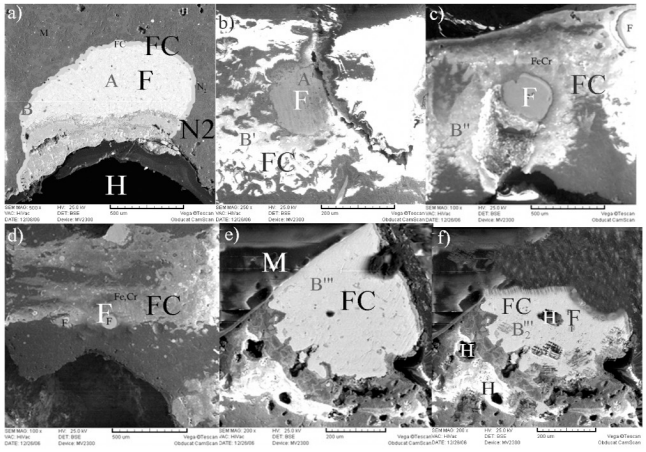
شکل ۳. آنالیز فازی c) مغزی و d) پوسته گندله بدون چسب پس از سه ساعت احیا در دمای ۱۲۵۰°C.



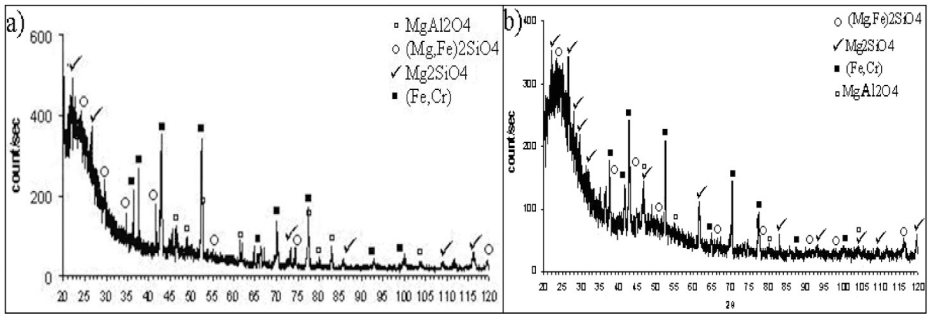
شکل ۴. آنالیز فازی هسته گندله بدون چسب پس از سه ساعت احیا در دمای a)۱۳۵۰ و b) ۱۴۵۰°C.



شکل ۵.تصویر SEM از مغزی گندله‌های دولایه ای بدون چسب احیا شده در دمای a)۱۱۵۰، b)۱۲۵۰ و c) ۱۳۵۰°C. H حفره‌ها، M فاز زمینه،F فاز فلزی حاوی آهن، N_1 جوانه‌های آهن.



شکل ۶. تصویر SEM از مغزی گندله‌های دولایه ای بدون چسب احیا شده به مدت سه ساعت در دمای a)۱۳۵۰،b)۱۴۵۰ و c)یک ساعت در ۱۵۵۰ d) دو ساعت در ۱۵۵۰ e) سه ساعت در ۱۵۵۰ °C و f)با ۳ درصد بنتونیت و سه ساعت احیا در ۱۵۵۰°C. N_2 جوانه‌های فروکروم، FC آلیاژ فروکروم.



شکل ۷. آنالیز فازی گندله a) بی چسب و b) با ۳ درصد بنتونیت پس از سه ساعت احیا در دمای ۱۵۵۰°C.