

بررسی ارتباط خودسوزی آهن اسفنجی با نوع سنگ آهن مصرفی

علی سعیدی^{*}، محمدحسن عباسی^{**} و جعفر صفریان^{***}

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۷۸/۸/۲۳ - دریافت نسخه نهایی: ۷۸/۱۲/۹)

چکیده - آهن اسفنجی (DRI) به سبب داشتن سطح ویژه بسیار بالا، تمایل به اکسیداسیون مجدد و در برخی موارد احتراق ناگهانی (خودسوزی) در محیطهای حاوی اکسیژن دارد. در این پژوهش رفتار اکسیداسیون مجدد و خودسوزی آهن اسفنجی تهیه شده از سنگ آهنهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. سینتیک و مکانیزم اکسیداسیون مجدد و همچنین دمای خودسوزی هر یک از نمونه های آهن اسفنجی توسط اکسیداسیون مجدد در شرایط ایزوترم و غیرایزوترم شناسایی شد. مطالعات بر روی ترکیب شیمیایی، ریزساختار، تخلخل و توزیع تخلخل هر یک از انواع آهن اسفنجی برای تعیین ارتباط بین این خواص و خصوصیات مواد اولیه انجام شد. رفتار اکسیداسیون مجدد آهن اسفنجی وابسته به خواص شیمیایی و ساختار فیزیکی آن است که این خواص متأثر از مواد اولیه به کار رفته در تهیه آن هستند. آهن اسفنجی تهیه شده از سنگ آهن هماتیته در مقایسه با نمونه مشابه از سنگ آهن مگنتیتی نسبت به خودسوزی ایمنتر است و همچنین آهن اسفنجی تهیه شده از سنگ آهنهای با عیار پایین و گوگرددار نسبت به خودسوزی حساسیت بیشتری دارد.

Determination of Relationship between Autoignition of Sponge Iron and Specification of the Iron Ores

A. Saidi, M. H. Abbasi and J. Safarian

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology

ABSTRACT- *Sponge iron (DRI) due to the high surface area, often shows a high tendency to re-oxidation and at some cases spontaneous combustion (autoignition). In this work, re-oxidation behaviour and autoignition of sponge iron, produced from different types of iron ore has been investigated. Isothermal and non-isothermal re-oxidation experiments were carried out on each type of DRI and their autoignition temperature was determined. Microscopic examination and porosimetric measurements also were used to elucidate the relationship between the DRI specification and its re-oxidation behaviour. The type and chemical analysis of the iron ore, used for the production of DRI, had a strong influence on the microstructure of sponge iron and, in turn, on its sensitivity to re-oxidation and autoignition.*

*- استادیار

** - دانشیار

*** - مربی

امروزه بیشتر تولید فولاد دنیا اختصاص به دو روش کوره بلند-کنورتور (BF/BOF) و احیای مستقیم-ذوب الکتریکی (DR/ED) دارد، که روش دوم به طور قابل ملاحظه‌ای در حال توسعه و پیشرفت است. فرایند تولید فولاد بر پایه احیای مستقیم-ذوب الکتریکی شامل دو مرحله تولید آهن اسفنجی و سپس تبدیل آن به فولاد در کوره قوس الکتریکی است. آهن اسفنجی معمولاً دارای حدود ۹۰ درصد آهن فلزی است که میل زیادی به ترکیب با اکسیژن دارد. از طرفی این ماده سطح ویژه بسیار بالایی دارد که اکسیداسیون مجدد آن را تشدید می‌کند، بنابراین در فاصله تولید تا مصرف خطر اکسیداسیون مجدد آهن اسفنجی وجود دارد. مهمترین مشکلی که این پدیده ایجاد می‌کند خودسوزی آهن اسفنجی است. این پدیده در توده‌های آهن اسفنجی در حین حمل و نقل بر نوار نقاله‌ها در کارخانه، در حین حمل و نقل در مسیرهای طولانی توسط کامیون، راه‌آهن و کشتی و همچنین در حین ذخیره‌سازی آن در انبارها و سیلواها ممکن است رخ دهد. خودسوزی آهن اسفنجی که با احتراق و سوختن آن همراه است باعث بروز مشکلاتی از قبیل به هدر رفتن آن، توقف و کاهش تولید، صدمه دیدن وسایل حمل و نقل و ذخیره‌سازی و خسارات فراوان دیگری می‌شود.

در مورد حمل و نقل آهن اسفنجی در خشکی با کامیون و راه‌آهن تدابیری توسط افراد و شرکتهای مختلف اتخاذ شده است لیکن این مسئله در مورد حمل و نقل دریایی مورد توجه بیشتری قرار گرفته به طوری که به خاطر این مسئله سازمان دریایی بین‌المللی (IMO) تأسیس شده است [۱]. اکسایش مجدد و خودسوزی آهن اسفنجی به عنوان یک مشکل بزرگ مورد توجه زیادی قرار گرفته و تولیدکنندگان، بازرگانان، شرکتهای بیمه، مصرف‌کنندگان و محققان به دنبال راههایی برای کاهش و جلوگیری آن بوده و هستند. تأثیر عواملی نظیر دمای احیا، ترکیب گاز احیاکننده و شرایط محیطی بر اکسایش مجدد آهن اسفنجی توسط محققان مختلف بررسی شده‌اند و همچنین راههایی برای نافع‌ال‌سازی و افزایش مقاومت به اکسیداسیون آن پیشنهاد شده است [۲].

تحقیقات نشان می‌دهد یکی از مهمترین عوامل مؤثر بر اکسایش مجدد و خودسوزی آهن اسفنجی، خصوصیات مواد مصرفی در تولید آن است. در این زمینه تاکنون یک کار پایه‌ای برای

ایجاد ارتباط بین خواص مواد اولیه و رفتار اکسیداسیون آهن اسفنجی صورت نگرفته و در نشریات و کتب علمی فقط به آن اشاره شده است. در این پژوهش تلاش شده که ارتباطی بین رفتار اکسیداسیون مجدد و خودسوزی آهن اسفنجی با خصوصیات سنگ آهن مصرفی در ساخت آن برقرار شود.

۲- روش تحقیق

در این تحقیق از سه کنسانتره سنگ آهن داخلی (سنگان، گل‌گهر و چادرملو) و سه نوع کنسانتره سنگ آهن تیپ خارجی (CVRD، سامارکو و کودرمخ) به عنوان مواد اولیه استفاده شد. ترکیب شیمیایی و خواص فیزیکی این مواد در جدول (۱) نشان داده شده است. بازیسته هر یک از انواع سنگ آهن (نسبت $\frac{\%CaO}{\%SiO_2}$) توسط افزودن مقادیر متناسب آهک هیدراته در محدوده ۰/۸ تا ۱ که استاندارد گندله مصرفی در کوره احیای میدرکس است تنظیم شد، سپس از هر یک از این مواد در مقیاس نیمه‌صنعتی گندله تهیه شد. گندله‌های خام تحت رژیم پخت یکسان توسط کوره پخت نیمه‌صنعتی قرار گرفته و از آنها گندله اکسیدی تهیه شد. تحلیل گندله‌های اکسیدی تولیدی در جدول (۲) نشان داده شده است.

برای احیای گندله‌های اکسیدی از روش استاندارد آزمایش سبد و از واحد احیای مستقیم میدرکس مجتمع فولاد مبارکه استفاده شد. کلیه نمونه‌ها تحت شرایط دمایی و زمانی یکسان احیا شدند. خواص فیزیکی و شیمیایی آهن اسفنجی حاصل از شش نوع سنگ آهن مختلف در جدول (۳) نشان داده شده است. آهن اسفنجیهای تولیدی به منظور جلوگیری از پیرشدن طبیعی قبل از آزمایشهای اکسیداسیون تحت گاز خنثی (نیتروژن) محافظت شدند.

آزمایشهای اکسیداسیون مجدد انواع آهن اسفنجی در شرایط ایزو ترم با دستگاه ترموبالانس و در شرایط غیرایزوترم با دستگاه ترموگراویمتری نیمه صنعتی موجود در مجتمع فولاد مبارکه (TG) که تصویر شماتیک آن در شکل (۱) نشان داده شده است انجام شد. در هر آزمایش 300 gr پلت احیا شده با دانه‌بندی متوسط 10 mm استفاده شد. در آزمایشهای غیرایزوترم افزایش دمای کوره با سرعت $5^{\circ}C/min$ تنظیم شد و همزمان گاز اکسیژن خالص با دبی ۳ لیتر در دقیقه از کف محفظه که مجهز به سیستم توزیع گاز است به‌طور یکنواخت بر توده آهن اسفنجی جریان یافت و تغییرات دمایی مرکز

جدول ۲- خصوصیات گندله‌های اکسیدی

کنسانتره سنگ آهن	آهن کل %	FeO %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	P %	TiO ₂ %	MnO ₂ %	CaO %	MgO %	S %	تخلخل %
سنگان	۶۳/۰۲	۰/۶۴۸	۴/۰۱	۰/۹۳	-	۰/۰۳	۰/۱۷۴	۴/۰۱	۱/۸۴	۰/۰۲۵	۲۳/۸۶
گل گهر	۶۶/۷۶۵	۰/۹۰۱	۱/۳۴۷	۰/۱۸	۰/۰۰۵	۰/۰۳	۰/۰۳۲	۱/۴۳	۰/۹۹	۰/۰۰۴	۲۰/۰۸
چادرملو	۶۸/۹۸	۰/۵۵۲	۰/۴۷	۰/۰۴	۰/۰۳	۰/۱۳	۰/۰۳۲	۰/۵۶	۰/۰۲	۰/۰۰۶	۲۶/۲۷
CVRD	۶۷/۴۹	۰/۸۹۲	۱/۰	۰/۱۳	۰/۰۱	۰/۰۶	۰/۰۹۵	۱/۰۶	۰/۳۵	۰/۰۰۵	۲۶/۲۷
سامارکو	۶۷/۵۲	۰/۴۵۱	۱/۳۵	۰/۲۱	۰/۰۲	۰/۰۳	۰/۱۳	۱/۱	-	۰/۰۰۸	۳۱/۵
کودر مخ	۶۵/۳	۱/۰۴	۳/۲	۰/۳۱	-	۰/۰۵	۰/۰۹۵	۲/۷۷	۰/۰۸	۰/۰۰۵	۲۰/۵۶

جدول ۳- خصوصیات انواع آهن اسفنجی

نوع DRI	آهن کل %	آهن فلزی %	درجه فلزی %	کربن %	گوگرد %	FeO %	گانگ %	تخلخل %
سنگان	۸۱/۸۱	۶۹/۳۸	۸۵/۴۶	۱/۳	۰/۰۰۹	۱۵/۱۷	۱۴/۱	۵۳/۵
گل گهر	۸۹/۱۱	۸۰/۸۱	۹۰/۶۹	۲/۱۲	۰/۰۰۱	۱۰/۶۷	۵/۴	۵۴/۸
چادرملو	۹۲/۶۴	۸۷/۱۹	۹۴/۱۱	۰/۵۹	۰/۰۰۲	۷/۰۰۷	۱/۷	۶۱/۴
CVRD	۸۹/۳۷	۷۳/۸۷	۸۲/۶۶	۱/۴۳	۰/۰۰۱	۱۹/۹۳	۳/۵	۵۵/۹
سامارکو	۹۱/۴۱	۸۶/۷۹	۹۴/۹۵	۱/۲۱	۰/۰۰۳	۵/۹۴	۳/۸	۶۳/۴
کودر مخ	۸۷/۸۶	۷۹/۶۱	۹۰/۷۱	۱/۸۱	۰/۰۰۲	۱۰/۴۸	۸/۷	۵۸/۸

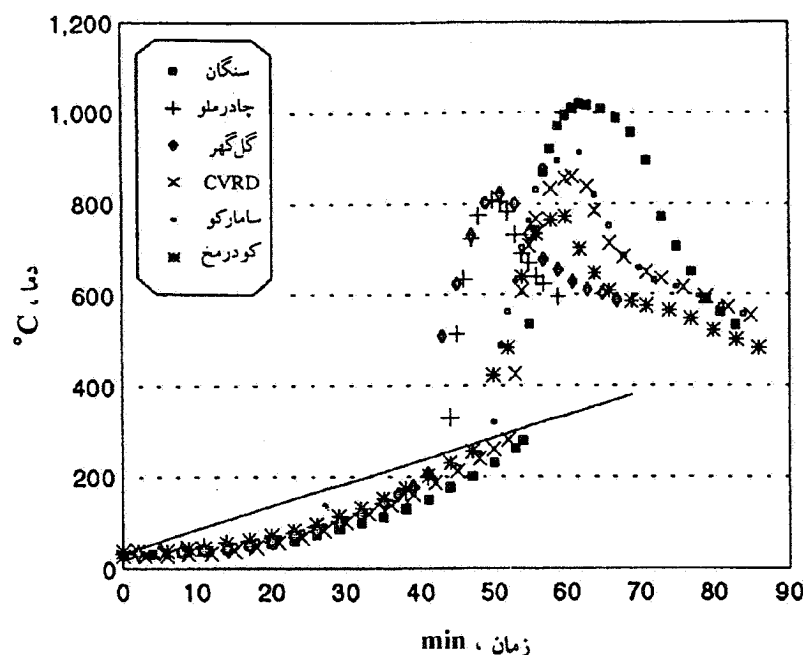
۳- نتایج و بحث

۳-۱- دمای خودسوزی

بر اساس تحقیقات انجام شده در مورد اکسیداسیون آهن اسفنجی یک دمای بحرانی وجود دارد که در پایینتر از این دما سرعت اکسیداسیون مجدد بسیار پایین است ولی به محض رسیدن به این دما و یا دمای بالاتر سرعت اکسیداسیون به شدت افزایش می‌یابد. این دما را دمای خودسوزی آهن اسفنجی می‌نامند [۴۳]. از نمودار به دست آمده در آزمایشهای اکسیداسیون غیرایزوترم که در شکل (۲) نشان داده شده می‌توان دمای خودسوزی را به دست آورد. دمای خودسوزی طبق تعریف، نقطه تلاقی دمای نمونه با دمای کوره است [۵]. این دما برای هر یک از انواع آهن اسفنجی

نمونه و دمای کوره نسبت به زمان اندازه‌گیری شد. آزمایشهای اکسیداسیون ایزوترم در دمای ثابت 300°C در جریان هوای 3 lit/min و بر روی یک عدد پلت با قطر 10 mm در دستگاه ترموبالانس انجام شد و تغییرات وزن نمونه نسبت به زمان (سرعت جذب اکسیژن) اندازه‌گیری شد.

مطالعات ریزساختاری توسط میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بر روی نمونه‌های احیایی و نمونه‌های اکسید شده انجام شد. همچنین تخلخل و توزیع تخلخل گندله‌های اکسیدی و گندله‌های احیایی توسط دستگاه تخلخل سنج (پروزیمر جیوه‌ای مدل Milestone 2000) اندازه‌گیری و تعیین شد.



شکل ۲- نمودار تغییرات دمای کوره و دمای توده آهن اسفنجی بر حسب زمان

پایین پس از رسیدن به دمای خودسوزی به طور نسبی اکسید شده و سپس نافع‌ال می‌شوند و اکسیداسیون آنها متوقف می‌شود. برای بررسی بیشتر این پدیده و بررسی مکانیزم خودسوزی از آزمایشهای ایزوترم استفاده شد.

۳-۲- بررسی مکانیزم اکسیداسیون آهن اسفنجی

منحنیهای افزایش وزن بر حسب زمان که از آزمایشهای اکسیداسیون ایزوترم به دست آمد به خاطر عدم یکسان بودن ترکیب شیمیایی و وزن اولیه نمونه‌ها به طور مستقیم مقایسه پذیر نیستند لذا برای این منظور از پارامتر کسر تبدیل (α) که به صورت معادله (۱) تعریف می‌شود [۶]، استفاده و منحنی تغییرات کسر تبدیل بر حسب زمان برای اکسیداسیون نمونه‌های مختلف طبق شکل (۳) ترسیم شد.

$$\alpha = \frac{\text{مقدار اکسیژن مصرفی در اثر اکسیداسیون}}{\text{مقدار اکسیژن لازم برای تبدیل آهن و اکسیدهای آهن به Fe}_2\text{O}_3} \quad (1)$$

با توجه به منحنیهای شکل (۳) مشاهده می‌شود که اکسایش مجدد در سه مرحله صورت می‌گیرد:

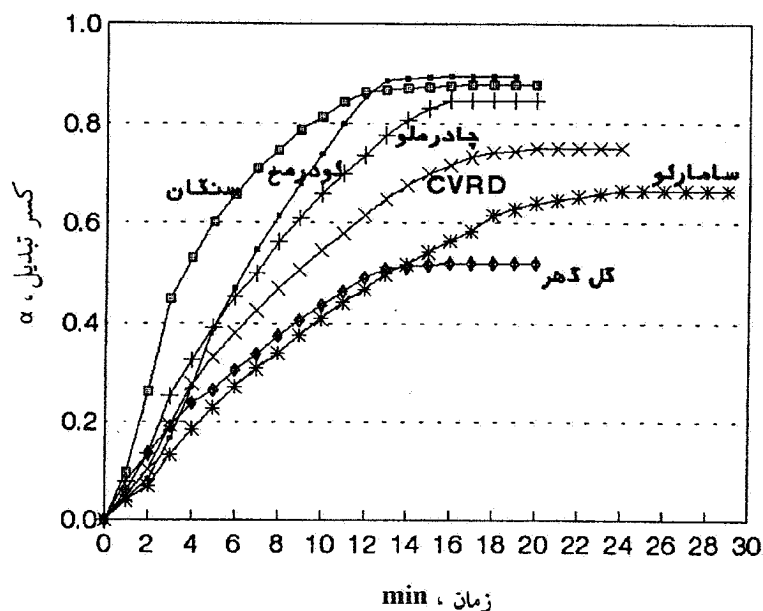
۱- مرحله اول یا مرحله سرعت ثابت بالا: در این مرحله سرعت اکسیداسیون تقریباً ثابت ولی زیاد است.

تعیین شده و در جدول (۴) آمده است.

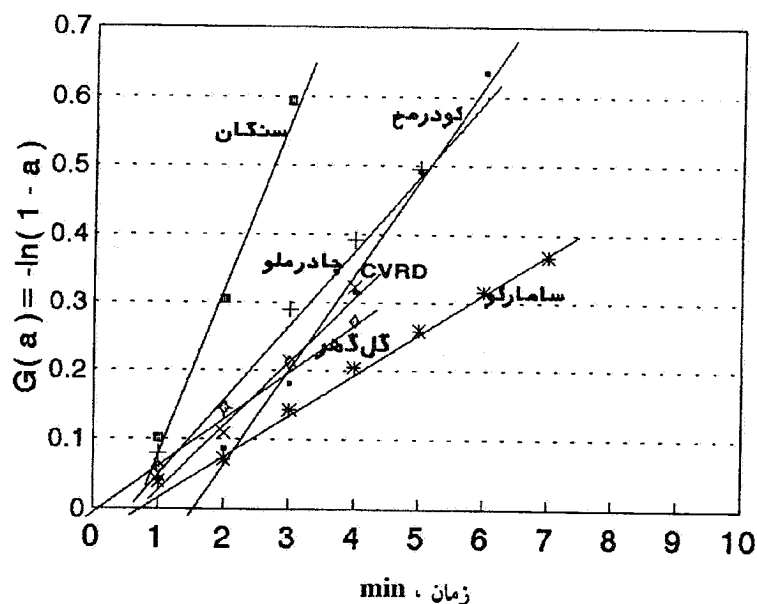
چنانچه در شکل (۲) ملاحظه می‌شود سرعت جذب گرما (گرم شدن اولیه) و دمای خودسوزی انواع آهن اسفنجی متفاوت است. هر چه سرعت گرم شدن اولیه بیشتر باشد دمای خودسوزی پایتتر است. برای مثال نمونه گل گهر دارای بیشترین سرعت گرم شدن و پایتترین دمای خودسوزی است و بالعکس نمونه CVRD دارای کمترین سرعت گرم شدن و بالاترین دمای خودسوزی است. مقایسه دمای خودسوزی نمونه‌ها و ترکیب مواد اولیه سازنده آنها نشان می‌دهد که نمونه‌های تهیه شده از سنگ آهن هماتیته نظیر سامارکو و CVRD نسبت به نمونه‌های تهیه شده از سنگ آهن مگنتیتی با خواص مشابه (تخلخل، گانگ و ...) نظیر چادرملو و گل گهر دمای خودسوزی بالاتری دارند. همچنین آهن اسفنجی حاصله از سنگ آهنهای کم عیار نظیر سنگان که دارای درصد گانگ بالایی است دارای دمای خودسوزی بالاتری است. باید توجه داشت که دمای خودسوزی به تنهایی معیار خوبی برای نشان دادن حساسیت به خودسوزی نیست و گاهی نمونه‌هایی که دارای دمای خودسوزی نسبتاً بالا هستند پس از رسیدن به این دما به شدت و به طور کامل اکسید می‌شوند. در حالی که نمونه‌هایی با دمای خودسوزی

جدول ۴- دمای خودسوزی انواع آهن اسفنجی

نوع آهن اسفنجی	سنگان	گل گهر	چادر ملو	CVRD	سامارکو	کودرمخ
دمای خودسوزی (°C)	۲۷۰	۲۰۵	۲۱۰	۲۸۰	۲۶۵	۲۵۵



شکل ۳- منحنیهای $\alpha-t$ مربوط به اکسایش ایزوترم گندله های آهن اسفنجی



شکل ۴- نمودار تغییرات $G(\alpha)-t$ در مرحله اول اکسیداسیون

۳- مرحله سوم یا مرحله پسوشوندگی : در این مرحله سرعت اکسیداسیون ثابت ولی بسیار ناچیز است.
در مرحله اول اکسیداسیون تغییرات نمودار $\alpha-t$ به صورت

۲- مرحله دوم یا مرحله کاهش سرعت : در این مرحله شیب منحنی اکسیداسیون مرتباً کاهش می یابد و سرعت اکسیداسیون کم می شود.

خطی و با شیب تند است و نشان دهنده سرعت اکسیداسیون بالا در این مرحله است. در شکل (۴) تغییرات تابع $G(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$ نسبت به زمان رسم شده است، خطی بودن تابع $G(\alpha)$ طبق معادله (۲) نشان دهنده این است که در این مرحله فرایند اکسیداسیون از قانون واکنش درجه اول پیروی می‌کند و واکنش شیمیایی کنترل کننده سرعت اکسیداسیون است [۶].

$$G(\alpha) = k_1 + k_2.t \quad (2)$$

مرحله دوم اکسیداسیون از زمانی که شیب منحنی $\alpha-t$ شروع به کاهش می‌کند آغاز و زمانی که شیب این منحنی دوباره ثابت می‌شود اتمام می‌یابد. در شکل (۵) تغییرات مقدار α^2 بر حسب زمان برای هر یک از نمونه‌ها در این مرحله اکسیداسیون ترسیم شده است، تغییرات خطی این نمودارها و پیروی آنها از معادله (۳) نشان دهنده این است که فرایند اکسیداسیون در این مرحله توسط مکانیزم نفوذ کنترل می‌شود.

$$\alpha^2 = K_3 + K_4.t \quad (3)$$

با استفاده از نمودارهای شکل‌های (۴) و (۵) ثابت‌های K_2 و K_4 ، زمان و کسر تبدیل تا پایان مرحله اول اکسیداسیون (α_1 و t_1) و زمان و کسر تبدیل تا پایان مرحله دوم (α_2 و t_2) و مقدار کسر تبدیل نهایی (α_u) برای هر یک از نمونه‌ها استخراج و در جدول (۵) آمده است.

به منظور تجزیه و تحلیل نتایج به دست آمده از آزمایش‌های اکسیداسیون مجدد و مقایسه این نتایج برای نمونه‌های مختلف و درک علت اختلاف آنها لازم بود ساختار میکروسکوپی نمونه‌ها قبل و بعد از اکسیداسیون مجدد مورد بررسی قرار گیرد. بنابراین یک پلت احیا شده از هر نمونه پس از مقطع زدن و پالیش کامل توسط میکروسکوپ الکترونی و نوری مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۳- بررسی ساختار میکروسکوپی

نتایج مطالعات ریزساختاری هر یک از نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی و میکروسکوپ نوری در شکل‌های (۶) و (۷) آمده است. در شکل (۶) مشاهده می‌شود خلل و فرج سطحی هر یک از نمونه‌ها با دیگری متفاوت است و برخی از آنها دارای حفره‌های درشت سطحی‌اند در حالی که برخی دیگر دارای حفره‌های کاملاً ریز سطحی‌اند. توزیع تخلخل داخلی هر یک از

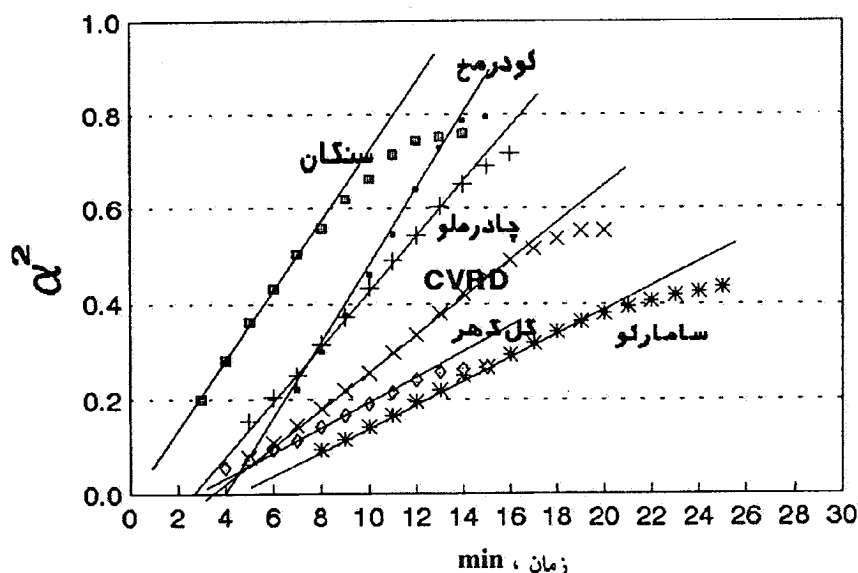
نمونه‌ها نیز کاملاً متفاوت است که منشاء آن اختلاف در خواص مواد اولیه و افزودنی‌ها در طی گندله‌سازی است. در ادامه با توجه به ساختار تخلخل، خواص شیمیایی و خواص اکسیداسیونی هر یک از نمونه‌ها رفتار اکسیداسیونی هر یک مورد تجزیه و تحلیل قرار می‌گیرد.

نمونه‌های آهن اسفنجی سنگان و کودرمخ دارای بیشترین ضریب K_2 و بیشترین مقدار α_1 در بین همه نمونه‌ها هستند و این ویژگی‌ها نشان از سرعت اکسیداسیون بسیار بالای آنها دارد. ساختار فیزیکی این دو نمونه بسیار نزدیک به هم است و نسبت به سایر نمونه‌ها دارای اختلاف در ساختار فیزیکی و همچنین ترکیب شیمیایی هستند. حفره‌های درشت سطحی در این دو نمونه نسبت به سایر نمونه‌ها زیاد است، شکل‌های (۶-الف) و (۶-و). همچنین حفره‌های داخلی زیادی هم دارند که این حفره‌ها در سرتاسر نمونه به طور زنجیروار به هم متصل‌اند و حفره‌های ریزتر در بین آنها توزیع شده‌اند، شکل‌های (۷-الف) و (۷-و). این نوع توزیع حفره‌ها عمدتاً ناشی از مصرف آهک هیدراته زیاد در مرحله تولید گندله است که باعث ایجاد حفره‌های درشت در محل ذرات آهک و ایجاد فازهای سرباره‌ای زیاد به خاطر مقادیر گانگ بالای آنهاست. در حین پخت گندله فازهای سرباره‌ای مذاب در محل ذرات آهک تشکیل می‌شوند و به خاطر خاصیت موینگی به درون ذرات ریز اطراف کشیده می‌شوند و بنابراین در محل ذرات آهک حفره ایجاد می‌شود [۷].

علاوه بر حفره‌های ذکر شده، در نمونه سنگان که درصد گوگرد بالایی دارد در حین پخت گوگرد حذف می‌شود و به جای ذرات گوگرددار نظیر پیریت (FeS_2) و پیرویت (FeS) حفره ایجاد می‌شود و بنابراین منشاء بسیاری از حفره‌های درشت در نمونه سنگان همین مکانیزم است. ساختار تخلخل خاص این دو نمونه باعث می‌شوند که با رسیدن اکسیژن به سطح گندله احیا شده، به سرعت به داخل آن نفوذ کند و اکسیداسیون در کل حجم گندله شروع شود و بنابراین سرعت اکسیداسیون مرحله اول بسیار بالا باشد. مقدار گانگ بالای این دو نمونه نیز باعث تجمع بیشتر گرما شده و این ویژگی مکمل سرعت اکسیداسیون بالای آن است. مقادیر α_1 و α_u این دو نمونه نیز بیشترین مقدار در بین همه نمونه‌هاست و این نشان می‌دهد که اکسیداسیون در حفره‌های ریز این نمونه‌ها به مقدار زیادی انجام شده است. وجود فازهای شیشه‌ای زیاد در این دو نمونه

جدول ۵- اطلاعات مربوط به اکسیداسیون انواع DRI

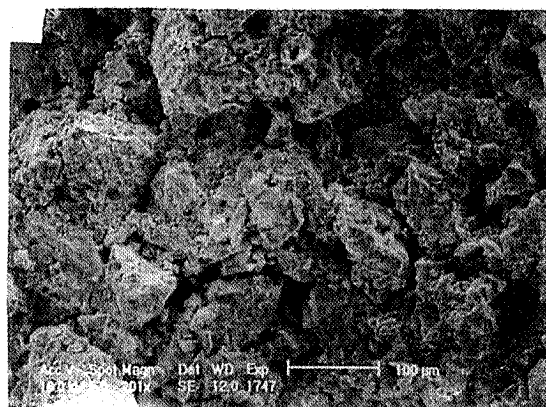
نوع آهن اسفنجی	t_1 (min)	α_1	k_2	t_2 (min)	α_2	k_4	α_u
سنگان	۳	۰/۴۴۸	۰/۲۶	۱۳	۰/۴۲۸	۰/۰۶۴	۰/۸۷۷
گل گهر	۴	۰/۲۳۸	۰/۰۷	۱۲	۰/۲۸۲	۰/۰۲۴	۰/۵۲
چادرملو	۵	۰/۳۹۱	۰/۱	۱۱	۰/۴۵۵	۰/۰۵۶	۰/۸۴۶
CVRD	۴	۰/۳۲۶	۰/۰۹	۱۵	۰/۴۷۵	۰/۰۳۸	۰/۷۵۱
سامارکو	۷	۰/۳۴۸	۰/۰۶	۱۷	۰/۳۵۷	۰/۰۲۴	۰/۶۶۵
کودرمخ	۵	۰/۵۵	۰/۱۴	۸	۰/۴۲۳	۰/۰۸۸	۰/۸۹۵



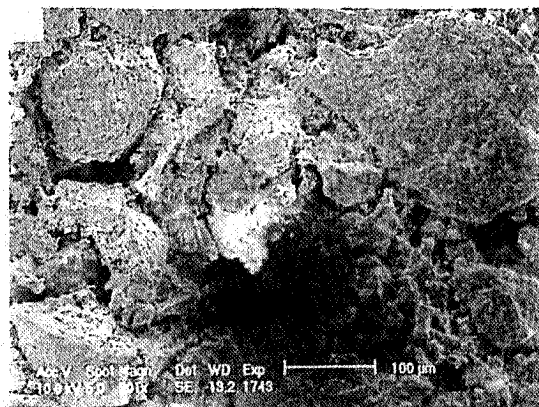
شکل ۵- نمودار تغییرات α^2-t در مرحله دوم اکسیداسیون

اکسایش مرحله دوم به خاطر نفوذ یونی در عرض این لایه ضخیم کم باشد. لیکن، شیب نمودار α^2-t برای این دو نمونه نسبتاً بالاست و حاکی از سرعت اکسیداسیون نسبتاً بالایی است. برای توضیح این رفتار دو دلیل می توان ذکر کرد، اول آنکه در این مرحله به خاطر دمای بالای داخل گندله در انتهای مرحله اول و تجمع آن به خاطر مقدار گانگ زیاد، دمای نمونه در شروع مرحله دوم بسیار بالاست، از طرفی اکسایش مرحله دوم نیز ایجاد گرما می کند و بنابراین افت چشمگیری در دمای نمونه تا انتهای مرحله دوم اکسیداسیون ایجاد

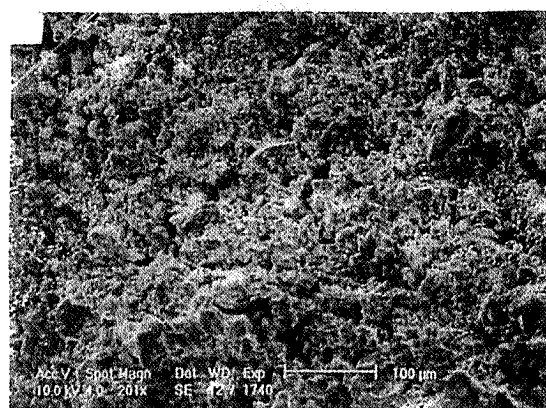
باعث پوشیده شدن سطح مجاری حفره های آهن اسفنجی شده و سطح مفید واکنش در مدخل حفره را کاهش می دهد بنابراین در اثر اکسیداسیون مجرای حفره های سریعاً مسدود نمی شود و اکسیژن اجازه نفوذ بیشتر را پیدا می کند و در نتیجه اکسیداسیون به مقدار زیادی پیشرفت می کند. با توجه به بالا بودن مقادیر α_1 و α_u و اینکه اکسیداسیون در کل حجم گندله احیا شده رخ می دهد در شروع مرحله دوم اکسیداسیون ذرات جامد تشکیل دهنده گندله با لایه ضخیمی از اکسید پوشیده شده اند و انتظار می رود که سرعت



(ب)



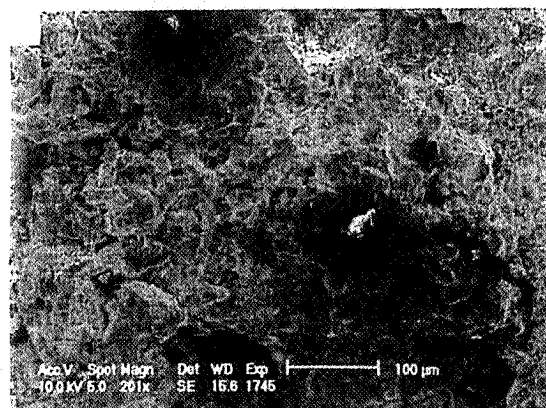
(الف)



(د)



(ج)

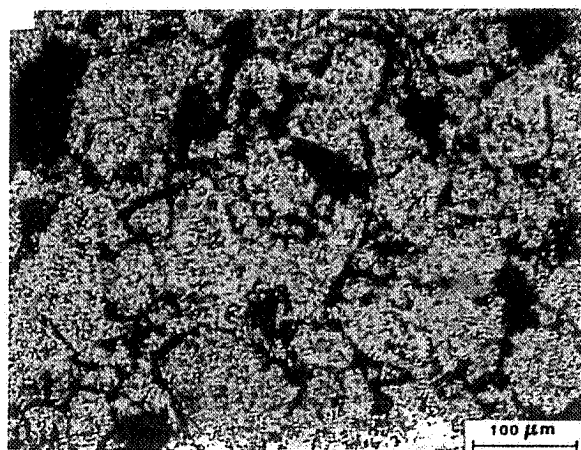


(و)

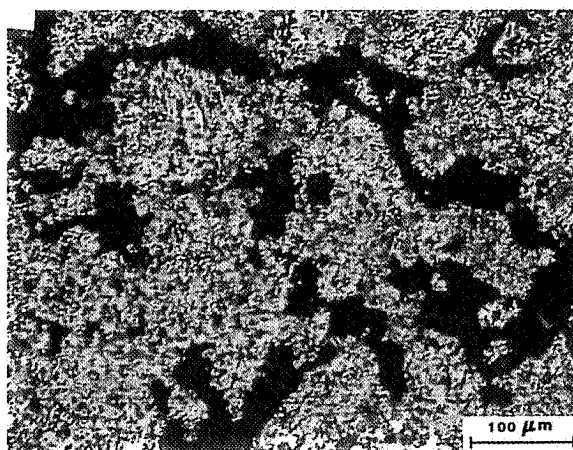


(هـ)

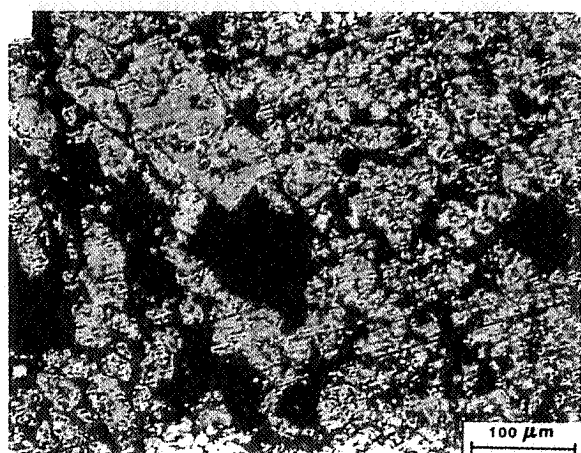
شکل ۶- تصاویر میکروسکوپ الکترونی سطوح خارجی نمونه‌های DRI (الف) سنگان، (ب) گل‌گهر، (ج) چادرملو، (د) CVRD، (هـ) سامارکو، (و) کودرمخ



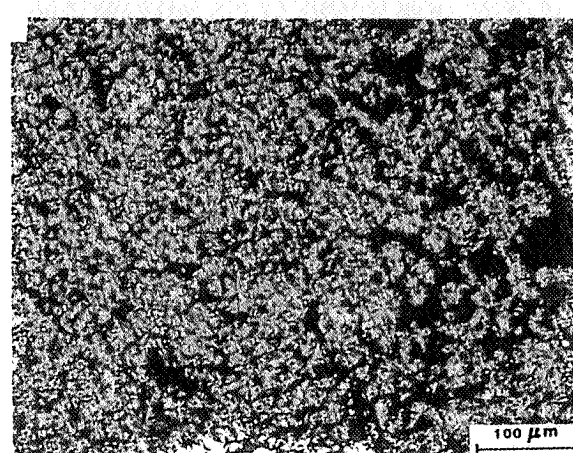
(ب)



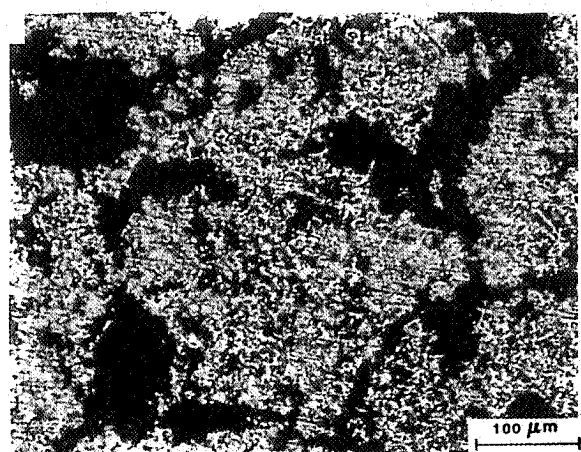
(الف)



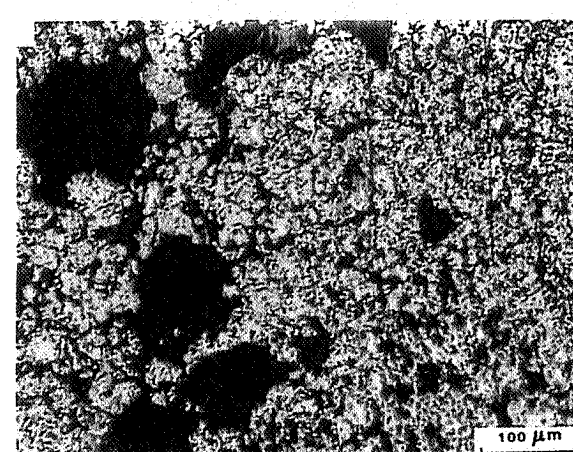
(د)



(ج)



(و)



(هـ)

شکل ۷- تصاویر ریزساختاری از مقاطع گندله‌های آهن اسفنجی. (الف) سنگان، (ب) گل‌گهر، (ج) چادرملو، (د) CVRD، (هـ) سامارکو، (و) کودرمخ

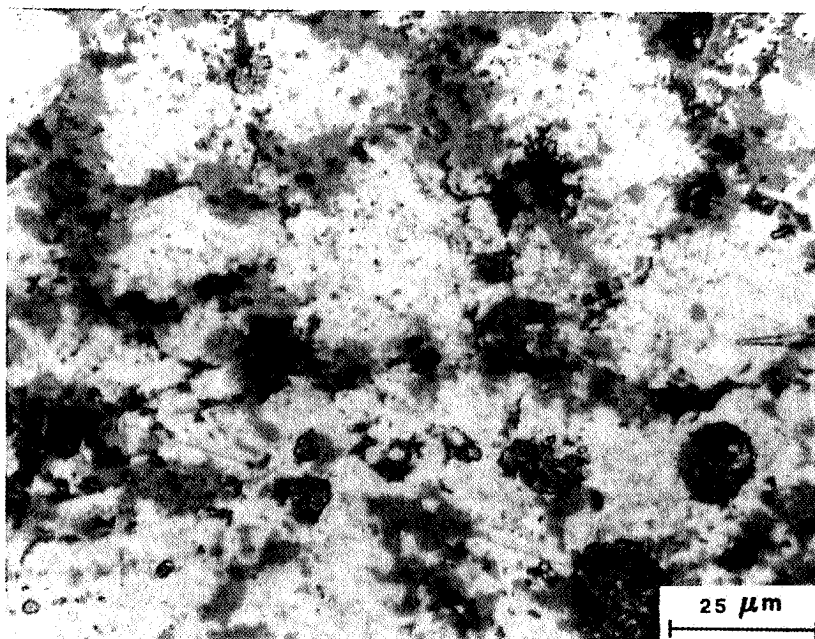
نمی‌شود. بالا بودن دمای داخل نمونه در این مرحله باعث نفوذ یونی سریعتر و در نتیجه اکسایش سریع آن می‌شود.

تخلخل آهن اسفنجی گل‌گهر بیشتر مربوط به حفره‌های درشت است که توسط حفره‌های ریزتر و کشیده‌تر به هم متصل‌اند و تا عمق خاصی نسبت به سطح قرار گرفته‌اند، شکل (۷-ب)، مابقی تخلخل مربوط به حفره‌های ریز است که بعضاً منفردند و بیشتر در نقاط مرکزی قرار گرفته‌اند. این نمونه دارای ضریب K_2 نسبی پایینی است و با داشتن α_1 کم می‌توان گفت سرعت اکسیداسیون مرحله اول آن کم است. در شروع اکسیداسیون علاوه بر انجام واکنش در نقاط سطحی به خاطر وجود حفره‌های درشت متصل به سطح، شکل (۷-ب)، اکسیژن به راحتی به داخل گندله نفوذ می‌کند و بنابراین اکسیداسیون هم‌زمان در سطح و داخل نمونه شروع می‌شود. در مقایسه با نمونه سنگان سرعت اکسایش در شروع برای نمونه گل‌گهر بسیار کمتر است و این در حالی است که تخلخل دو نمونه بسیار به هم نزدیک است. دلیل این موضوع را می‌توان به سطح واکنش نسبت داد، در نمونه سنگان به خاطر ساختار تخلخل خاص آن اکسیژن در کل نمونه حضور می‌یابد و بنابراین سطح کل واکنش بسیار بالاست ولی در نمونه گل‌گهر با توجه به نحوه توزیع حفره‌ها، اکسیژن امکان نفوذ تا عمق زیاد را ندارد و بنابراین کل سطح در معرض واکنش در ابتدای اکسیداسیون کمتر است. مقدار α_1 پایین نشان دهنده اکسیداسیون کم تا پایان این مرحله است، در این نمونه حفره‌های درشت توسط حفره‌های ریز و سوزنی شکل و با مدخل باریک به یکدیگر متصل‌اند و این حفره‌ها با انجام مقداری اکسیداسیون به سرعت مسدود می‌شوند، شکل (۸)، بنابراین سرعت اکسایش کم می‌شود. لذا، این نوع آهن اسفنجی به راحتی ناکتال می‌شود و انتظار می‌رود در عمل این نوع آهن اسفنجی نسبت به خودسوزی ایمنتر باشد.

نمونه آهن اسفنجی چادرملو دارای تخلخل ریز و یکنواختی است، از لحاظ اندازه حفره‌ها نیز دارای دو دسته حفره‌های بسیار ریز و حفره‌های با اندازه درشت‌تر است که این حفره‌های درشت در نقاط نزدیک به سطح و حفره‌های ریز در نقاط نزدیک مرکز قرار گرفته‌اند و در حدود نصف شعاع گندله این دو ناحیه از هم جدا می‌شوند، شکل (۷-ج)، این گندله همچنین دارای تعداد زیادی ترکهای ریز و درشت متصل به سطح است، این نمونه در مقایسه با سایر نمونه‌ها

دارای مقدار K_2 متوسطی است و دارای t_1 نسبتاً بالایی نیز هست. در ابتدای اکسیداسیون به خاطر سطح ویژه بالای این نمونه واکنشهای اکسیداسیون در سطح وسیعی انجام می‌شوند ولی سرعت اولیه اکسیداسیون در مقایسه با سرعت اولیه اکسایش نمونه سنگان باز هم پایتتر است. در نمونه چادرملو اکسیداسیون در نقاط سطحی گندله و نقاط سطحی دیواره ترکها شروع می‌شود در حالی که در نمونه سنگان اکسایش در کل حجم گندله رخ می‌دهد و در این حالت سطح اولیه واکنشها در نمونه سنگان بیشتر از چادرملو است. در شروع اکسایش به خاطر سطح ویژه بالا و تخلخل ریز سطحی این گندله، شکل (۶-ج)، تمامی اکسیژن رسیده به سطح آن مصرف می‌شود و حتی ترکهای موجود در این گندله نیز نمی‌توانند باعث نفوذ زیاد اکسیژن شوند و اکسیژن ورودی در ترکها در حفره‌های نزدیک آن فوراً مصرف می‌شود. با انجام واکنشهای اکسیداسیون در نقاط سطحی و کاهش سطح مفید واکنشها در این قسمت، اکسیژن شروع به نفوذ به درون گندله می‌کند و در نتیجه اکسایش تدریجی از سطح خارجی به داخل انجام می‌شود و این حرکت به تدریج پیشرفت می‌کند که زمان نسبتاً طولانی این مرحله نیز این موضوع را نشان می‌دهد. اکسیداسیون به همین ترتیب پیشرفت می‌کند تا در نهایت یک لایه نازک از اکسید آهن بر دیواره حفره‌های این گندله تشکیل می‌شود. شیب نمودار $t-\alpha^2$ برای این نمونه نسبتاً بالاست و زمان t_2 نیز نسبتاً کوتاه است، از طرفی $53/8$ درصد کل اکسیداسیون در مرحله دوم صورت می‌گیرد بنابراین می‌توان سرعت اکسیداسیون این مرحله را بالا دانست. نازک بودن لایه اکسید تشکیل شده در پایان مرحله اول باعث می‌شود سرعت اکسیداسیون مرحله دوم نیز نسبتاً بالا باشد.

نمونه CVRD دارای مقادیر k_2 و t_1 و α_1 در حد متوسطی است و بنابراین سرعت اکسیداسیون مرحله اول آن نسبت به سایر نمونه‌ها در حد متوسطی است. با رسیدن اکسیژن به این گندله واکنشهای اکسیداسیون در سطح شروع می‌شوند و با توجه به حفره‌های سطحی این نمونه که دارای اندازه متوسطی‌اند، شکل (۶-د)، تمام اکسیژن در سطح مصرف نمی‌شود و مقدار کمی نیز به داخل گندله نفوذ می‌کند و اکسیداسیون با سرعت ثابت پیشرفت می‌کند. پس از مدتی یک لایه اکسید بر سطح حفره‌های داخل گندله ایجاد می‌شود و مرحله اول اکسیداسیون خاتمه



شکل ۸- تصویر مقطع آهن اسفنجی گل‌گهر، اکسید شده که مسدود شدن حفره‌های ریز توسط لایه اکسید مشخص است.

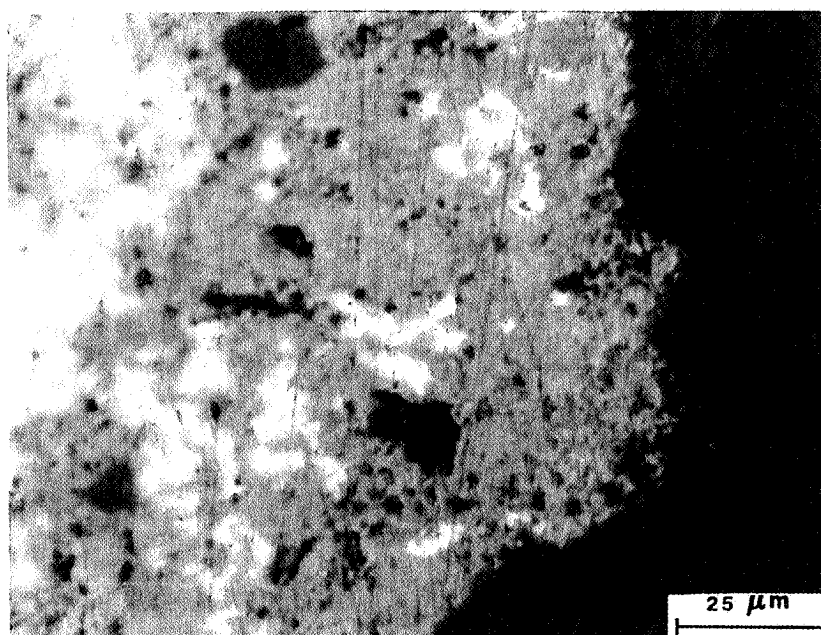
می‌یابد. اکسایش مرحله اول این نمونه کوتاه است که آن را می‌توان به سطح ویژه کلی پایین این نمونه به خاطر شکل هندسی ذرات جامد مربوط دانست. شیب متوسط نمودار α^2-t بالا و درصد اکسایش بالا در مرحله دوم اکسیداسیون نشان می‌دهند که اکسایش از طریق نفوذ یونی در این نمونه به مقدار زیادی پیشرفت می‌کند، پایین بودن ضخامت لایه اکسید اولیه و امکان ضخیم شدن آن دلیل این موضوع هستند.

نمونه آهن اسفنجی سامارکو دارای ساختار فیزیکی خاصی است، تخلخل این نمونه از دو دسته حفره‌های ریز و درشت تشکیل شده که حفره‌های درشت عمدتاً به صورت کروی و منفردند و در بین حفره‌های ریز توزیع شده‌اند و توسط حفره‌های ریز به یکدیگر متصل‌اند، شکل (۷-ه)، ضریب k_2 برای این DRI نسبت به سایر نمونه‌ها کمتر و مقدار t_1 آن از همه بیشتر است، از طرفی مقدار α_1 آن در حد متوسطی است بنابراین می‌توان گفت کمترین سرعت اکسیداسیون مرحله اول را در بین همه نمونه‌ها داراست. با رسیدن اکسیژن به سطح گندله واکنشهای اکسیداسیون شروع می‌شود، سرعت این اکسیداسیون به خاطر سطح خارجی کم این گندله و همچنین عدم وجود ترک و حفره‌های درشت در سطح، شکل (۶-ه) و عدم نفوذ اکسیژن به داخل گندله کم است. با انجام مقداری

اکسیداسیون در مناطق سطحی و کاهش سطح مفید اکسیداسیون، اکسیژن اجازه نفوذ به داخل گندله می‌یابد متها سرعت اکسیداسیون به خاطر سرعت ثابت ورود اکسیژن از منافذ سطحی به داخل گندله ثابت است. به تدریج برخی از حفره‌های ریز این نمونه مسدود می‌شوند و کم‌کم مرحله اول اکسیداسیون به پایان می‌رسد. شیب بسیار کم نمودار α^2-t و زمان t_2 بسیار بالای این نمونه حکایت از سرعت اکسایش مرحله دوم کم دارد. پایین بودن غلظت اکسیژن درون گندله را می‌توان دلیل این موضوع دانست. علت کم شدن غلظت اکسیژن کاهش شدید سطح مقطع مجاری نمونه و در نتیجه عبور اکسیژن کم از آنهاست و در نهایت به خاطر مسدود شدن حفره‌های سطحی، مرحله دوم اکسیداسیون به پایان می‌رسد. مهمترین اختلاف این نمونه با سایر نمونه‌ها ایجاد لایه اکسیدی ضخیم در سطح گندله است، شکل (۹)، و بنابراین انتظار می‌رود که حساسیت بسیار کمی نسبت به خودسوزی داشته باشد.

۳-۴- اثر کربن

امکان تأثیر مقدار کربن موجود در آهن اسفنجی بر حساسیت به خودسوزی آن نیز مورد بررسی و تجزیه و تحلیل قرار گرفت. طبق اطلاعات موجود در منابع و مآخذ، کربن به خصوص کربن ترکیبی



شکل ۹- تصویر سطح مقطع آهن اسفنجی سامارکو اکسید شده که تشکیل فیلم اکسیدی محافظ بر سطح آن مشخص است.

۳- آهن اسفنجی حاصل از سنگ آهنهای هماتیته نظیر سامارکو و CVRD نسبت به آهن اسفنجی حاصل از سنگ آهنهای مگنتیتی با خواص مشابه (تخلخل، درصد گانگ و ...) نظیر چادرملو و گل‌گهر دارای دمای خودسوزی بالاتری است. همچنین در این نوع آهن اسفنجی سرعت اکسایش مرحله اول کند و حساسیت به خودسوزی نیز کم است.

۴- آهن اسفنجی تولیدی از سنگ آهنهای با گوگرد بالا به خاطر تأثیر حذف گوگرد در مرحله پخت گندله بر روی تخلخل، اکسایش مرحله اول سریع و در نتیجه حساسیت به خودسوزی بالایی دارد. در این رابطه مقدار گوگرد در کانی (پیریت یا پیرویت) و توزیع این فاز بسیار مهم است.

۵- هر چقدر آهک مصرفی در تولید گندله بیشتر باشد، به خاطر ایجاد تخلخل پیوسته در آهن اسفنجی تولیدی، حساسیت این آهن اسفنجی به اکسایش مجدد و خودسوزی زیاده‌تر خواهد بود (نظیر آهن اسفنجی تهیه شده از سنگ آهن سنگان و کودرمخ).

۶- دمای شروع خودسوزی پارامتر خوبی برای نشان دادن حساسیت به خودسوزی نیست و ممکن است نمونه‌ای که دمای خودسوزی زیاد دارد پس از رسیدن به این دما سرعت خودسوزی کاملاً زیاد بوده و اکسیداسیون تا مراحل نهایی ادامه یابد و بالعکس.

در شرایط یکسان می‌تواند حساسیت به خودسوزی را کاهش دهد. به همین دلیل آهن اسفنجی تولیدی به روش HYL به لحاظ داشتن کربن ترکیبی بالا حساسیت کمی به خودسوزی دارد [۶]. چنین روندی بر اساس اطلاعات جدول (۳) (درصد کربن در آهن اسفنجی) و منحنیهای خودسوزی در این تحقیق مشاهده نشد. علت این مغایرت این است که اولاً سایر مشخصات نمونه‌ها یکسان نبوده و ثانیاً درصد کربن ذکر شده در جدول (۳) کربن کل است و امکان تعیین کمی مقدار کربن آزاد و ترکیبی نیز نبود.

۴- نتیجه‌گیری

۱- رفتار اکسیداسیون مجدد و خودسوزی آهن اسفنجی به خصوصیات آن به ویژه ترکیب شیمیایی، تخلخل و توزیع تخلخل وابسته است که این موارد عمدتاً وابسته به مواد اولیه مصرفی در ساخت آهن اسفنجی است.

۲- آهن اسفنجی تولیدی از سنگ آهنهای با عیار پایین نظیر سنگان به خاطر داشتن درصد گانگ بالا دارای دمای خودسوزی بالا بوده و همچنین این نوع آهن اسفنجی سرعت اکسیداسیون اولیه بالا و حساسیت زیاد به خودسوزی پس از رسیدن به دمای خودسوزی دارد.

تشکر و قدردانی

هزینه‌های این کار تحقیقاتی و امکانات انجام آزمایشهای نیمه‌صنعتی و صنعتی توسط شرکت فولاد مبارکه تأمین شد که بدین وسیله مراتب تشکر و سپاسگزاری خود را از مدیریت شرکت و کارشناسان محترم آن ابراز می‌داریم. همچنین از همکاریهای

ارزشمند جناب آقای دکتر شریعت ریاست بخش مهندسی مواد دانشگاه شیراز برای فراهم ساختن امکان انجام آزمایشهای ترمویالانس سپاسگزاریم. از اعضای محترم کمیته آهن و فولاد شهرک علمی و تحقیقاتی اصفهان و دبیر محترم اجرایی این شهرک نیز تشکر و قدردانی می‌کنیم.

مراجع

1. Tennies, W.H., and Kopfle, J.T., "Storing, Handling, and Shipping Direct Reduced Iron," *Direct from Midrex*, 3rd. Quarter, Vol. 15, No. 4, pp. 7-10, 1990.
2. Singh, J.K., and Gupta, R.C., "Storage of DRI in Mini-Steel Plants," *Tool & Alloy Steels*, Vol. 25, No. 1, pp. 55-65, 1991.
3. El-Geassy, A. A., El-Kashif, F. O., Nasr, M. I., and Omar, A.A., "Kinetics and Mechanisms of Re-Oxidation of Freshly Reduced Iron Compacts," *ISIJ International*, Vol. 34, No. 7, pp. 541-547, 1994.
4. Sraku, K., Parker, R. H., and Hawkins, R. J., "Oxidation of Sponge Iron Particles and Pellets Produced by Reduction of Hematite in Hydrogen," *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. 11, No. 1, pp. 23-33, 1984.
5. Bandopadhyay, A., Ganguly, A., Prasad, K. K., Sarkar, S. B., and Ray, H. S., "Newer Approaches to the Study of Reoxidation of Sponge Iron," *Transactions of the Indian Institute of Metals*, Vol. 42, No. 1, pp. 21-25, 1989.
6. Bandopadhyay, A., Ganyuly, A., Gupta, K.N., and Ray, H.S., "Investigations on the Anomalous Oxidation Behaviour of High-Carbon Gas-based Direct Reduced Iron (DRI)," *Thermochimica Acta*, Vol. 276, pp. 199-207, 1996.
7. Yang Y. H., and Standish, N., "Fundamental Mechanisms of Pore Formation in Iron Ore Sinter and Pellets," *ISIJ international*, Vol. 31, No. 5, pp. 468-477, 1991.