

احیای پوسته اکسیدی¹

ترجمه: محمدحسین نشاطی
شرکت توسعه فولاد آلبازی ایرانیان

چکیده. صنعت پس از عملیات حرارتی محصولات فولادی مقادیر زیادی پوسته اکسیدی ایجاد می‌کند. هدف از این مطالعه توسعه تکنولوژی بازیافت ضایعات پوسته اکسیدی بدست آمده پس از عملیات حرارتی یا طاقان‌های فولادی است. احیای پوسته اکسیدی با گرمایش در یک جریان هیدروژن یا در یک جریان آمونیاک تجزیه شده حاصل می‌شود. پارامترهای تکنولوژیکی زیر تعیین شده است: سرعت جریان هیدروژن، سرعت جریان هیدروژن-نیتروژن، دما و مدت زمان احیا برای هر فرآیند. پودر آهنی که حاوی اکسیدهای آهن نیست، پس از فرآیندهای احیا به دست آمد.

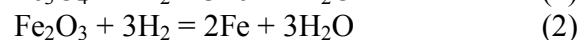
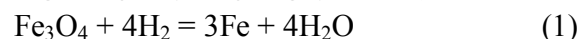
1. مقدمه

فعالیت‌های صنعتی اغلب با ایجاد پوسته اکسیدی حاوی آهن و سایر اکسیدها همراه است. بازیافت پوسته اکسیدی با احیای اکسیدها برای برگشت فلزات گرانبها به صنعت ضروری است. احیاکننده‌هایی که بیشتر در عمل استفاده می‌شوند هیدروژن و کربن هستند. از آنها در متالورژی برای احیای اکسیدهای آهن برای بدست آوردن پودر فلز (آهن پراکنده) استفاده می‌شود. پودرهای فلزی تولید شده کاربرد عملی گسترده‌ای به عنوان ماده اولیه در متالورژی پودر، تولید الکترودهای جوشکاری و غیره دارند [1]. در اینجا تولید آهن اسفنجی با احیای مستقیم اکسیدهای آهن و تأثیر نوع ماده احیاکننده مورد بررسی قرار می‌گیرند [2]. از ذغال سنگ به عنوان احیاکننده جامد و از هیدروژن به عنوان احیاکننده گازی استفاده می‌شود. L. Camci و همکاران [3] مطالعاتی را برای احیای اکسید آهن حاصل از صنعت فولاد انجام داده‌اند. از ذغال سنگ با سنگ آهک به عنوان افزودنی برای احیای پوسته اکسیدی ایجاد شده در نورد گرم فولاد استفاده می‌شود [4]. مشخص شد که کارآمدترین فرآیند در دمای 1100°C و مدت زمان 3 تا 6 ساعت با حرارت دادن بعدی در هیدروژن است. آهن با خلوص بالا از طریق فرآیند پایرون (Pyron) تولید می‌شود [5]. فرآیند احیا در جریان پیوسته هیدروژن در دمای حدود 1000°C انجام می‌گیرد.

هدف مقاله حاضر توسعه تکنولوژی و مطالعه پارامترهای احیای پوسته اکسیدی با هیدروژن و آمونیاک تجزیه شده است.

2. ترمودینامیک احیای اکسیدهای آهن با هیدروژن

پوسته اکسیدی حاوی سه اکسید آهن است. احیای آنها با هیدروژن طبق سه واکنش اساسی زیر اتفاق می‌افتد:



شکل 1 مسیر دمایی پتانسیل‌های ایزوباریک-ایزوترمال (انرژی آزاد گیبس) واکنش‌های (1)، (2)، (3) (احیا با هیدروژن

اکسیدهای آهن) را نشان می‌دهد.

شکل 1 همچنین نشان می‌دهد که Fe_2O_3 بیشترین احیاپذیری را دارد و در دمای بالاتر از 500°C (773 K) به آهن فلزی احیا می‌شود. دمای احیا با هیدروژن برای Fe_3O_4 بالاتر است، حدود 827°C (1100 K). FeO مقاوم‌ترین است و در حدود 980°C (1250 K) احیا می‌شود. از آنجا که پوسته اکسیدی مخلوطی از این اکسیدهای آهن است، دمای احیا با هیدروژن باید در بالاترین نقطه فاصله دمایی $980-1000^{\circ}\text{C}$ باشد.

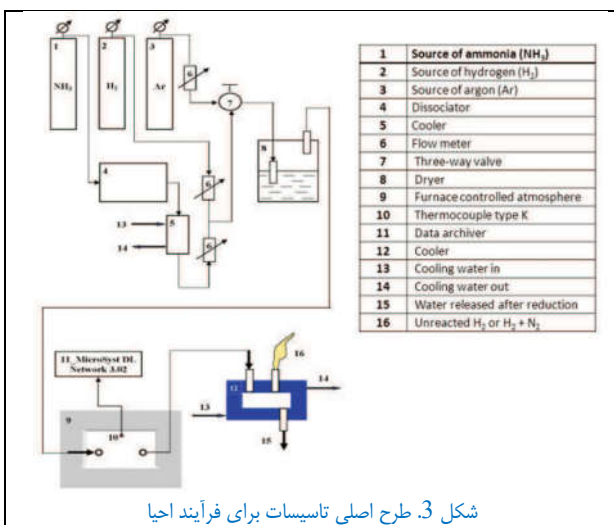
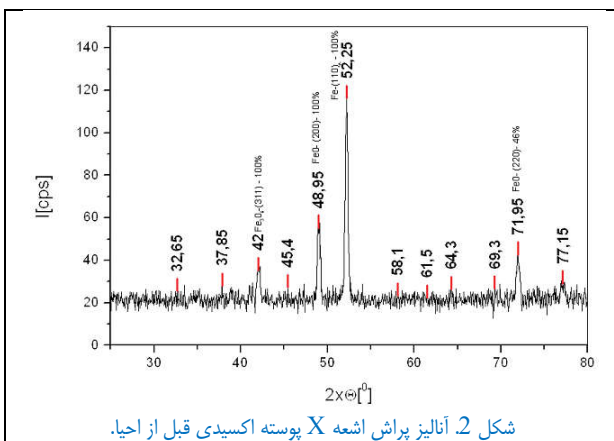
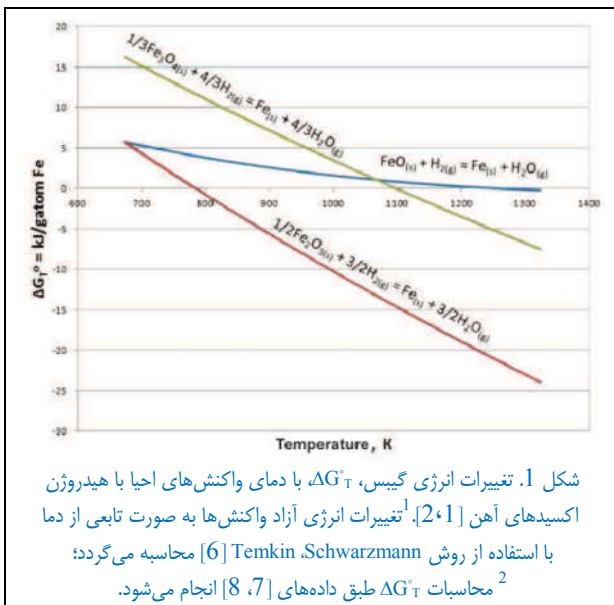
¹ - Vladimir Petkov, et al., Mill Scale Reduction, Journal of Materials Science and Technology -Shenyang- January 2017.

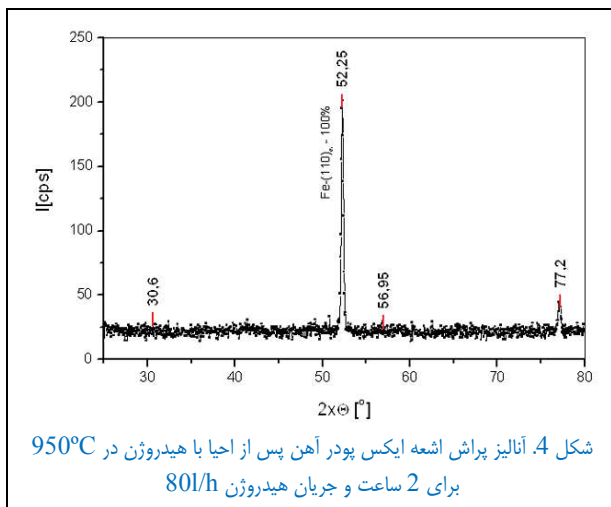
مکانیزم احیای اکسیدها پیچیده است و به عوامل زیادی از جمله شکل ذرات پودر شروع‌کننده، به ریز تخلخل آنها و ... بستگی دارد. در طی احیا، اتم‌های اکسیژن شبکه اکسید آهن آزاد می‌شوند و در محل آنها تخلخل‌ها ایجاد می‌گردند. محصول دیگر واکنش - بخار آب از طریق این منافذ خارج می‌شود. در ابتدای فرآیند سرعت آزاد شدن اتم‌های اکسیژن بیشتر از سرعت ترکیب مجدد اتم‌ها در شبکه بلوری اکسید آهن است [9]. تخلخل‌ها به تدریج به دلیل فرآیندهای نفوذ از بین می‌روند. مطالعات دریافته‌اند که پس از 15-20 ساعت احیا سرعت هر دو فرآیند در حدود 1000°C برابر می‌شوند. این واقعیت با نتیجه‌گیری‌های ترمودینامیکی ما تطابق دارد.

3. آزمایش

ترکیب فازی ماده شروع‌کننده با آنالیز پراش اشعه X مشخص شد. الگوی پراش در **شکل 2** نشان داده شده است. از شکل مشاهده می‌شود که سه اکسید آهن - FeO، Fe₂O₃، Fe₃O₄ و آهن اکسید نشده در پوسته اکسیدی وجود دارند. طرح اصلی تاسیسات برای فرآیند احیا در **شکل 3** نشان داده شده است.

احیا در کوره با اتمسفر گازی کنترل شده انجام شد (1). درگاه‌های ورودی و خروجی در کوره برای ورود و خروج گاز وجود دارند. دما توسط ترموکوپل نوع K کنترل می‌شود. پوسته اکسیدی پودر شده در پاتیل فولادی با آستر نسوز بارگیری می‌شود و پاتیل در کوره قرار می‌گیرد. کمیت گازهای ورودی توسط جریان‌سنج‌ها کنترل می‌شود. در آغاز فرآیند گاز بی‌اثر آرگون (Ar) در سیستم دمیده شد تا اکسیژن را خارج کند. بعد از حدود 15 دقیقه آرگون به تدریج با هیدروژن جایگزین شد. هیدروژن از سیستم عبور کرده، سپس، به درگاه گازهای خروجی هدایت شد و به دلایل ایمنی مشتعل گردید. دما در کوره به تدریج افزایش یافت. فرآیند احیا در محدوده دمای 850-1000°C و مدت زمان در حداکثر دما حداقل 2 ساعت انجام شد. سپس فرآیند به پایان رسید و کوره خاموش شد. هنگامی که دمای در کوره به زیر 200°C رسید، هیدروژن به تدریج با آرگون جایگزین گردید تا کوره کاملاً سرد شد. فازهای موجود در پوسته اکسیدی احیا شده با آنالیز پراش اشعه X کنترل شد و میزان فرآیند احیا توسط آنالیز وزن برای تعیین بهره‌دهی آهن مورد بررسی قرار گرفت.

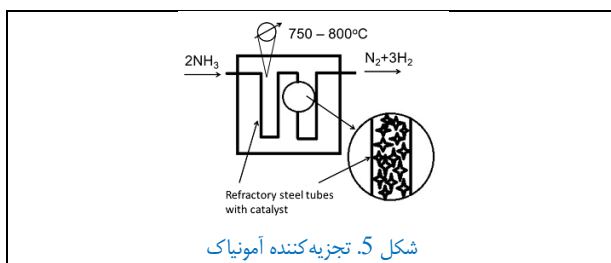




از الگوی پراش، نشان داده شده در **شکل 4**، می‌توان دریافت که پودر آهن خالص، عاری از اکسیدها، پس از فرآیند احیای پوسته اکسیدی در دمای 950°C به مدت 2 ساعت و جریان هیدروژن 80l/h بدست آمده است. ترکیب شیمیایی پودر احیا شده با ترکیب فولاد یاتاقان مطابقت دارد. آنالیز وزن پس از فرآیند احیا برای تعیین بهره‌دهی آهن انجام شد. میانگین بهره‌دهی نظری آهن با توجه به واکنش‌های شیمیایی فرآیند احیا (معادلات 1، 2، 3) 70 درصد است. بهره‌دهی عملی 77 درصد به دلیل وجود آهن اکسید نشده در پودر ضایعات شروع کننده بود (شکل 2).

مطالعاتی برای تغییر هیدروژن به عنوان عامل احیاکننده با آمونیاک تجزیه شده انجام شد. آمونیاک طبق واکنش زیر تجزیه شد:

تجزیه در تجهیزات تخصصی (تجزیه کننده آمونیاک) در دمای 750-800°C در حضور کاتالیزور انجام شد (**شکل 5**).

$$\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2 \quad (4)$$


آمونیاک تجزیه شده مخلوطی از هیدروژن و نیتروژن به نسبت حجمی 3:1 است. احیای پوسته اکسیدی با آمونیاک تجزیه شده در کوره با محیط کنترل شده در دمای 980-1050°C و مدت زمان 2 ساعت انجام شد. جریان آمونیاک تجزیه شده 100l/h از مخلوط $\text{H}_2 + \text{N}_2$ (نسبت 3:1) بود. این جریان معادل مورد هیدروژن بود.

4. نتیجه گیری

1. پارامترهای اساسی احیای پوسته اکسیدی با هیدروژن و آمونیاک تجزیه شده بررسی شده و مقادیر بهینه آنها تعیین شد.
2. هر دو عامل احیاکننده در دمای مساوی و مدت زمان برابر فرآیند احیا معادل هستند.
3. پودر آهن با خلوص بالا به دست می‌آیند.

مراجع:

- [1] M. A. Sekachev, A. F. Chumakov, A. S. Vikulov, I. F. Shevchenko, V. B. Akimenko and I. A. Guliaev, A Method of Producing an Iron Powder with a Low Density, Patent of the Russian Federation, <http://ru-patent.info/20/05-09/2006344.html> (in Russian).
- [2] Unal I. E. Turgut and A. Alkan, in: Proceedings of International Iron and Steel Symposium, Karabuk, Turkey, 02-04 April, 2012.
- [3] L. Camci, S. Aydin and C. Aslan, Turkish Eng. Env. Sci. (2002) 26 37-44.
- [4] M. I. Martin, F. A. Lopez, M. Jose and F. Torralba, Production of Sponge Iron Powder by Reduction of Rolling Mill Scale, EU project (2011).
- [5] R. Viramontes Brown and J. D. Berrun-Gastanon, Process and Apparatus for Producing High Purity Iron, Patent US 4 747 872 A 1998.
- [6] L. P. Vladimirov, Thermodynamic Calculations of the Equilibrium of Metallurgical Reactions, Metallurgy, Moscow (1970) (in Russian).
- [7] C. E. Wicks and F. E. Block, Thermodynamic Properties of 65 Elements, Their Halides, Oxides, Carbides and Nitrides, M. S. Bureau of Mines, Bulletin No 605, London (1963).
- [8] M. H. Karapetians and M. L. Karapetians, Principal Thermodynamic Constants of Inorganic and Organic Substances, Chemistry, Moscow (1968) (in Russian).
- [9] F. Eisenkolb, Die neuere Entwicklung der Pulvermetallurgie, VEB, Verlag Technik, Berlin (1955).