

فرآیند ذوب تصفیه‌ای مستقیم برای بازیابی آلیاژ خام فولاد ضد زنگ از مخلوط سنگ معدن‌های کم عیار کرومیت، نیکل لاتریت و منگنز^۱

ترجمه: محمدحسین نشاطی

خلاصه

بازیابی آلیاژ خام فولاد ضد زنگ از ذوب تصفیه‌ای مستقیم سنگ معدن‌های کم عیار کرومیت، نیکل لاتریت و منگنز مورد بررسی قرار گرفت. مخلوط سنگ معدن‌های کم عیار به طور مستقیم در یک کوره آسانسوری در دمای از ۱۵۵۰ تا ۱۶۰۰°C ذوب شدند. آزمایش‌های ذوب کردن در کوره آسانسوری آزمایشگاهی مجهز به ۸ المنت حرارتی U شکل دیسیلیساید مولیبدن با کیفیت بالا انجام شد. از ذغال‌سنگ کم عیار به عنوان احیاکننده استفاده شد. نتایج تجربی نشان داد در زمانی که دما از ۱۵۵۰ به ۱۶۰۰°C افزایش یافته، بازیابی Fe، Cr، Ni، Mn و Si در آلیاژ از ۳۴،۲۲، ۶۰،۲۷، ۵۷،۱۴، ۲۵،۴۲ و ۱۳،۰۲ درصد نیز به ترتیب به ۶۹،۹۱، ۹۹،۲۶، ۸۶،۰۲، ۶۰،۸ و ۳۴،۲۱ درصد افزایش یافته است. افزایش کلی در بازیابی Fe، Cr و Ni در آلیاژ با افزودن CaO از ۰،۴g به ۱،۲g افزایش یافت. اما، بازیابی Mn و Si به طور واضحی با افزایش محتوای CaO کاهش یافت. به طور کلی، با افزایش مقدار سنگ معدن منگنز، بازیابی محتوای فلزی آلیاژ خام افزایش می‌یابد. در مقایسه با میزان بازیابی Fe، Cr و Ni هنگامی که CaO افزوده شود، بازیابی Fe، Cr و Ni کمتر از هنگامی بود که از سنگ منگنز به عنوان یک افزودنی استفاده شد.

۱. مقدمه

فولاد ضد زنگ که حاوی آهن، کروم و غالباً نیکل و عناصر دیگر است، آلیاژی با کاربردهای مختلف از کارد و چنگال خانگی تا مخازن راکتور برای صنایع شیمیایی است [۱]. تولید فولاد ضد زنگ متکی به ذوب آلیاژهای فروکروم و فرونیکل با آهن قراضه در کوره قوس الکتریکی (EAF) است. کرومیت تنها منبع آلیاژ فروکروم است، در حالی که لاتریت یکی از منابع آلیاژ فرونیکل می‌باشد. کروم حاصل از آلیاژ فروکروم عنصر اصلی آلیاژی است که باعث "ضد زنگ" شدن فولاد ضد زنگ می‌شود. بیش از ۱۰،۵ درصد کروم باید به فولاد اضافه شود تا امکان تشکیل لایه اکسید محافظی را فراهم سازد که مقاومت در برابر خوردگی و درخشندگی، ظاهر نقره‌ای را ایجاد می‌کند [۲]. کروم با آهن و نیکل ترکیب می‌شود تا به دلیل خاصیت آن به عنوان یک بازدارنده خوردگی، فولاد ضد زنگ و سایر سوپر آلیاژهای فولاد تولید کند. بسیاری از مواد معدنی حاوی کروم هستند، اما تنها ماده معدنی کرومیت با فرمول کلی $FeCr_2O_4$ می‌باشد که بستگی به مکان دارد، زیرا مواد معدنی کرومیت از مکانی به مکان دیگر متفاوت است.

از طرف دیگر، نیکل اولیه حاصل از فرونیکل در تولید فولاد ضد زنگ از اهمیت یکسانی [با کروم] برخوردار است. دو منبع سنگ معدن حاوی نیکل وجود دارد شامل سنگ معدن‌های سولفیدی، و سنگ معدن‌های لاتریت. سنگ معدن‌های نیکل لاتریت به طور معمول در مناطق گرمسیری و نیمه گرمسیری وجود دارد [۳]، و این سنگ معدن‌ها به دو نوع تقسیم می‌شوند: نوع لیمونیت و نوع ساپرولیت. نوع دوم سنگ معدن محور اصلی این مطالعه است. سنگ معدن لاتریت نیکل نوع ساپرولیت با عیار نیکل بالاتر

¹- Direct smelting process for stainless steel crude alloy recovery from mixed low-grade chromite, nickel laterite and manganese ores, Journal of Iron and Steel Research International, May 2018.

(۱,۵ تا ۳,۰ درصد)، مقدار آهن کمتر (زیر ۳۰ درصد) و مقدار سیلیکات منیزیم به طور قابل توجهی بالاتر مشخص می‌شود [۴]. فیلیپین ۱۷,۴ درصد از کل ذخایر را به خود اختصاص داده است و طبق گزارش Guo و همکاران [۵] در رتبه دوم جهان قرار دارد. بزرگترین کانسارهای سنگ معدن لاتریت را می‌توان در Palawan و Surigao یافت.

گرچه سنگ معدن نیکل لاتریت به میزان قابل توجهی در فیلیپین فراوان است، اما سنگ معدن کم‌عیار غالب‌تر از سنگ معدن پرعیار است. با استفاده از سنگ معدن نیکل لاتریت کم‌عیار آلیاژ فولاد ضد زنگ با غلظت کمتری از فلز نیکل بدست می‌آید. در مطالعه قبلی [۶]، آلیاژ خام Fe-Ni-Cr با غلظت بالاتر Fe با غلظت کمتر Cr و Ni با استفاده از ذوب مستقیم مخلوط کم‌عیار سنگ معدن‌های کرومیت و لاتریت نوع لیمونیت با موفقیت تولید شد. برای حل غلظت کم نیکل در آلیاژ خام، باید یک ماده اولیه اضافه شود. یک جایگزین نیکل باید یک فولاد ضد زنگ با خواص مکانیکی درست، مقاومت زیاد در برابر سایش و مقاومت در برابر خوردگی حداقل هم‌اندازه فولاد ضد زنگ سنتی (گریدهای ۳۰۴ و ۳۱۶) را فراهم کند [۷]. Mn متناسب با آن نقش بوده و الزامات گفته شده را برآورده می‌کند. جدا از کروم، نیکل و آهن، در فولادسازی نیز منگنز نقشی حیاتی دارد. منگنز دارای دو خاصیت مهم در فولادسازی می‌باشد: توانایی آن برای ترکیب با گوگرد جهت تشکیل MnS و ظرفیت اکسیژن‌زدائی آن [۸]. منگنز در تولید چدن نیز مهم است [۹]. محتوای منگنز از ۴,۰ تا ۱۵,۵ درصد برای تثبیت ساختار آستنیتی فولاد ضد زنگ آستنیتی "سری ۲۰۰" متغیر است [۱۰].

در حال حاضر، فیلیپین بیشتر سنگ معدن خام کرومیت، لاتریت و منگنز خود را به چین، ژاپن و سایر کشورها صادر می‌کند و از مفهوم بهره‌مندی یا تأمین تکنولوژی ارزش افزوده برای این منابع معدنی حمایت می‌کند. از این رو، روش مفید برای تولید فولاد ضد زنگ به ترتیب استفاده از سنگ معدن‌های کرومیت [۱۱]، نیکل لاتریت و منگنز به جای آلیاژهای فروکروم، فرونیکل و فرومنگنز است. در این مطالعه، روش‌های سنتی انرژی-بر تولید فروکروم، فرونیکل و فرومنگنز با استفاده از ذوب تصفیه‌ای مستقیم برای بازیابی Fe، Cr، Ni، Mn و Si از آلیاژ خام برای تولید فولاد ضد زنگ، به یک فرآیند واحد تبدیل می‌شوند. سنگ منگنز همچنین به جای سنگ معدن لاتریت با محتوای کم Ni برای تثبیت و حفظ ساختار آستنیتی آلیاژ خام فولاد ضد زنگ تشکیل شده اضافه شد.

۲ روش تجربی

آزمایش‌های ذوب تصفیه‌ای در یک کوره آسانسوری آزمایشگاهی مجهز به ۸ المنت حرارتی دیسیلیساید مولیبدن با کیفیت بالا (MoSi₂) با حداکثر دما ۱۷۰۰°C انجام شد. خصوصیات کانی‌شناسی شامل شناسایی کیفی فازها در سنگ معدن‌های کرومیت، نیکل لاتریت و منگنز توسط پراش اشعه X (XRD) بود. دستگاه XRD مورد استفاده برای آنالیز نمونه‌ها یک دستگاه Maxima-X Shimadzu 7000 با تک رنگ CuK α بود. پراش‌سنجی در ۴۰ kV و ۳۰ mA انجام شد، و داده‌ها در محدوده مقادیر ۲θ بین ۳° تا ۹۰° با اندازه گام ۰,۰۲° با سرعت ۲ (°)/min جمع‌آوری شدند. الگوهای XRD توسط شناسایی فاز Match! از نسخه ۳,۱,۱ بیلد ۵۸ پراش پودر، با مراجعه به الگوهای پایگاه داده‌های باز کریستالوگرافی آنالیز شدند [۱۲].

ترکیبات شیمیایی سنگ معدن با استفاده از طیف‌سنج فلورسانس اشعه X (XRF) مورد آنالیز قرار گرفت. آنالیز شیمیایی با استفاده از PANalytical Axios طیف‌سنج فلورسانس اشعه X مدل PW4400 انجام شد. آنالیز کمی آلیاژ خام و فازهای سرباره فولاد ضد زنگ نیز با استفاده از روش وزن‌سنجی، روش تیتراسیون و طیف‌سنجی جذب اتمی صورت گرفت (طیف‌سنج جذب اتمی Shimadzu مدل AA-6300). بازیابی فلز در آلیاژ خام فولاد ضد زنگ با معادله زیر ارائه می‌شود:

$$\eta_m = \frac{w_m \cdot m_m}{w_o \cdot m_o} \times 100\% \quad (1)$$

که در آن نشانگر نسبت بازیابی فلزات (Si, Mn, Ni, Cr, Fe) در آلیاژ است؛ w_o نشانگر کسر جرمی فلزات (Ni, Cr, Fe), w_m در سنگ معدن‌های شارژ؛ w_m نشانگر کسر جرمی فلزات (Si, Mn, Ni, Cr, Fe) در آلیاژ؛ m_o نشانگر جرم اولیه فلزات (Si, Mn, Ni, Cr, Fe) در سنگ معدن‌های شارژ؛ و m_m نشانگر جرم آلیاژ (Si, Mn, Ni, Cr, Fe) می‌باشند.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی سنگ معدن به عنوان مواد خوراک (wt%)

Component	Cr ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	Na ₂ O	NiO	K ₂ O	P ₂ O ₅
Chromite	40.59	13.12	21.71	15.95	4.51	0.24	0.17	0.41	-	0.04
Saprolite	0.54	19.78	30.88	1.12	26.75	0.33	-	2.23	-	0.03
Manganese	-	1.07	13.42	7.72	13.02	47.81	0.29	-	0.31	0.04

۲,۱ مواد آزمایش

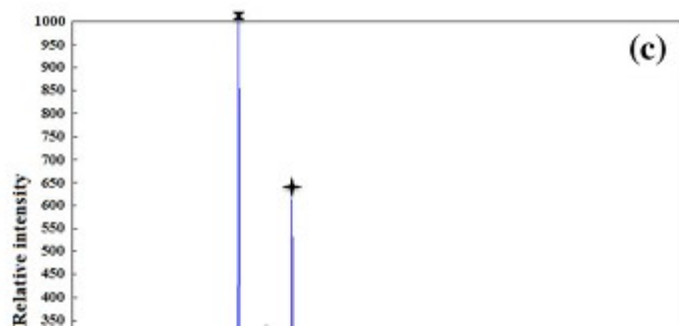
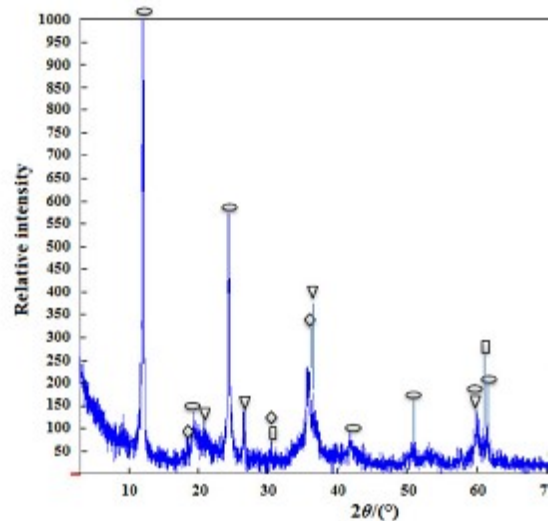
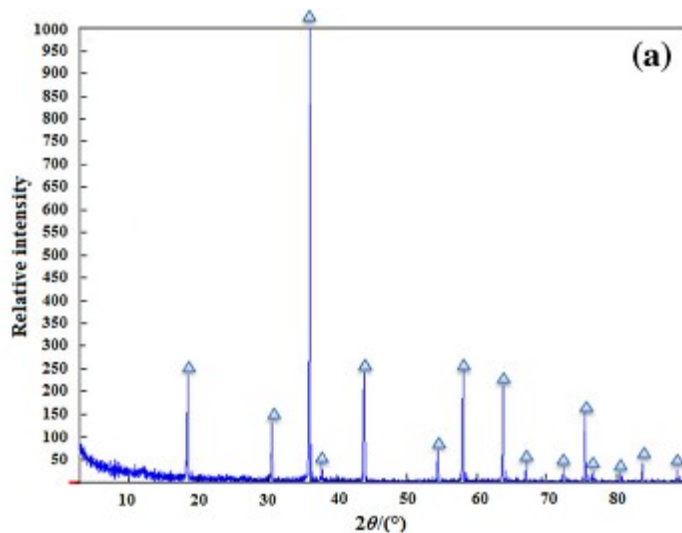
سنگ کرومیت از Siayan, Zamboanga del Norte, سنگ نیکل لاتریت از منطقه Surigao و سنگ منگنز از Tungawan, Zamboanga Sibugay در فیلیپین مواد اولیه مورد استفاده در این مطالعه بودند. ترکیب شیمیایی مواد خوراک در **جدول ۱** نشان داده شده است. آهک (CaO)، که به عنوان روانساز در آزمایش‌های ذوب تصفیه‌ای استفاده می‌شود، از Siquijor, Lazi, فیلیپین گرفته شده است (**جدول ۲**). ذغال سنگ کم عیار، که به عنوان احیاکننده استفاده می‌شود، از Payao, Zamboanga Sibugay, فیلیپین گرفته شده است (**جدول ۳**). الگوی XRD سنگ کرومیت در **شکل ۱a** ارائه شده است. آنالیز XRD نشان داد که اسپینل ($Mg_{0.684}Ti_{0.015}Cr_{0.833}Mn_{0.005}Fe_{0.469}Ni_{0.003}Al_{0.988}Si_{0.003}O_4$) ماده معدنی اصلی موجود در نمونه است. نتیجه XRD سنگ نیکل لاتریت نوع ساپرولیت در **شکل ۱b** نشان داد که کانه‌های غالب مواد معدنی سیلیکات لیزاردیت - 1T ($Mg_3Si_2H_6O_9$) و کوارتز (SiO_2) بودند. این الگو بعداً نشان داد که نمونه عمدتاً شامل کانه سیلیکات منیزیم در مقدار غالب تشکیل شده است که نشانگر این است که نمونه یک سنگ نیکل لاتریت نوع ساپرولیت بود. در سنگ‌های معدنی ساپرولیت، Ni عمدتاً به صورت سیلیکات‌های منیزیم بود [۱۳]. **شکل ۱c** الگوی XRD سنگ منگنز را نشان می‌دهد. آنالیز XRD نشان داد که اسپسارتین ($Mn_3Al_2Si_3O_{12}$) و کوارتز (SiO_2) مواد معدنی اصلی و هماتیت (Fe_2O_3) و مگنزیم-ووستیت ($Mg_{0.6}Fe_{0.4}O$) فازهای جزئی بودند. نمونه سنگ منگنز دارای ۴۲,۰ درصد اسپسارتین، ۳۵,۶ درصد کوارتز، ۱۲,۲ درصد هماتیت و ۱۰,۲ درصد مگنزیم-ووستیت بود.

جدول ۲- آنالیز شیمیایی آهک (wt%)				
MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO
0.21	0.05	0.11	0.2	55.99

جدول ۳- آنالیز تقریبی ذغال سنگ (wt%)			
S	خاکستر	مواد فرار	کربن ثابت
۰,۲۱	۳۱,۳۳	۲۶,۰۳	۴۲,۶۴

۲,۲ روش آزمایش

سنگ آهک، ذغال سنگ، سنگ کرومیت، سنگ نیکل لاتریت و سنگ منگنز با استفاده از هاون و دسته هاون ساخته شده از آلیاژ آلومینیوم خرد و پودر شدند. قبل از آزمایش‌های ذوب تصفیه‌ای، سنگ معدن‌ها با استفاده از یک کوره موفل برای خارج کردن آب اضافی، کربنات‌ها و برخی مواد فرار تکلیس شدند. تمام مواد آزمایشی با استفاده از یک غربال ۷۴ μm غربال آزمایش استاندارد آمریکا (ASTM E-11) عبور کردند. نمونه‌ای از مخلوط سنگ معدن‌های کرومیت، نیکل لاتریت و منگنز با جرم کلی ۲۰ g همراه با چند درصد اندک ذغال سنگ با هم مخلوط و به هم زده شدند تا زمانی که مخلوط همگن حاصل شد. مخلوط همگن شده در یک بوتله گرافیتی قرار داده شد و با فشار ۲۰ kg/cm^2 با استفاده از یک مجموعه مونتاژی قالب و پانچ ساخته شده قبل از شارژ به کوره آسانسور متراکم شد. زمان ذوب کردن در این مطالعه ۳ ساعت بود و دمای ذوب ۱۵۵۰ و ۱۶۰۰ $^{\circ}C$ در آتمسفر آرگون با دبی ۲۰۰ mL/min تنظیم شد. تجهیزات مورد استفاده در آزمایش‌های ذوب کردن توسط شرکت تجهیزات آزمایشگاهی LABEC PTY فراهم شد. **شکل ۲** نمودار شماتیک دستگاه را نشان می‌دهد.

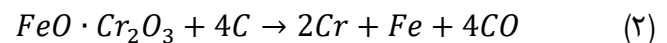


- △ - Spinel ($Mg_{0.684}Ti_{0.015}Cr_{0.833}Mn_{0.005}FeO_3$)
- - Lizardite-1T ($Mg_3Si_2H_6O_9$)
- ◇ - Magnetite (Fe_3O_4)
- ✦ - Spessartine ($Mn_3Al_2Si_3O_{12}$)
- ◆ - Hematite (Fe_2O_3)
- ▽ - Qtz
- - Pentlandite
- ⊗ - Olivine
- - Magnesian

شکل ۱- الگوهای XRD مواد معدنی مورد آزمایش. a- سنگ کرومیت؛ b- سنگ معدن ساپرولیت؛ c- سنگ منگنز

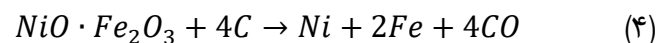
۲.۳ ملاحظات ترمودینامیکی

احیای سنگ کرومیت با کربن را می‌توان با واکنش زیر نشان داد [۱۴]:



$$\Delta G^0 = 978280 - 639.08T, \quad Jmol^{-1} \quad (۳)$$

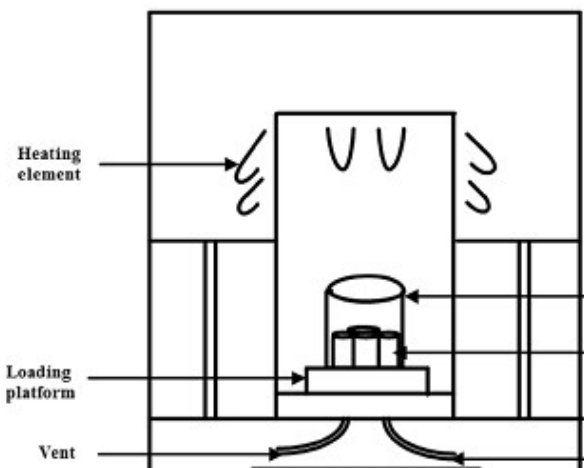
در شرایط استاندارد، احیای سنگ کرومیت با کربن در دمای بالاتر از $1175^\circ C$ شروع می‌شود. احیای سنگ نیکل لاتریت با کربن را می‌توان با واکنش زیر نشان داد



$$\Delta G^0 = 38620 + 35.36T, \quad Jmol^{-1} \quad (۵)$$

در شرایط استاندارد، احیای سنگ نیکل لاتریت با کربن از حدود $820^\circ C$ آغاز می‌شود. اما، دمای واقعی ذوب کردن به منظور جدا کردن فلز از سرباره به دلیل اختلاف چگالی آنها بالاتر از $1400^\circ C$ خواهد بود.

در تحقیقات Akdogan و Eric [۱۵]، آنها گزارش دادند که احیای سنگ منگنز هنگامی که در $1300^\circ C$ احیا می‌شود دو مرحله را دنبال می‌کند. اول اکسیدهای منگنز و آهن با ظرفیت بالاتر به ظرفیت پایین‌تر احیا می‌شوند و سپس به دنبال آن جوانه‌زنی فلز آهن از ووستیت، هم در داخل و هم در سطوح ذرات در معرض ماده احیاکننده انجام می‌شود. اما، در این تحقیق، سنگ



شکل ۲- نمودار شماتیک کوره آسانسوری.

معدن‌ها در دماهای بالاتری ذوب شدند. واکنش‌های اصلی حاکم بر توزیع Mn و Si بین فلزات موجود در آلیاژ خام و سرباره آن را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:



$$\Delta G^0 = 274470.4 - 162.09T, \text{ Jmol}^{-1} \quad (7)$$



$$\Delta G^0 = 678310.08 - 162.09T, \text{ Jmol}^{-1} \quad (9)$$

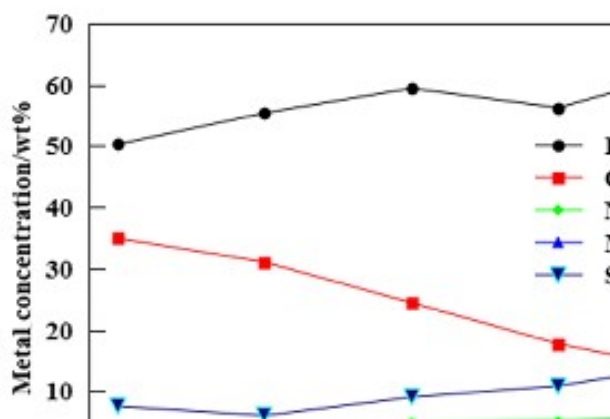
احیای MnO و SiO₂ در شرایط استاندارد به ترتیب از ۱۴۲۰ و ۱۶۸۰°C شروع می‌شود.

از نظر ترمودینامیکی، احیای کربوترمی برای دستیابی به هدف تحقیق امکان‌پذیر است، زیرا کربن عامل احیاکننده خوبی به ویژه در دمای بالا است. کربن حاصل از ذغال‌سنگ، اکسیدهای گازی مانند CO₂ و CO را ایجاد می‌کند. مونوکسید کربن (CO)، که عامل احیاکننده نیز هست به احیای اکسید فلز موجود در سنگ معدن کمک می‌کند. در سری واکنش‌پذیری، مشخص شده است که کربن در بالای بسیاری از فلزات مهم قرار دارد. بنابراین، Fe، Cr، Ni و Mn می‌توانند از اکسیدهای آنها با استفاده از مواد کربنی استخراج شوند.

در این تحقیق، از ذغال‌سنگ کم عیار به عنوان منبع کربن برای احیای اکسیدهای موجود در سنگ معدن استفاده شد. ذغال-سنگ یکی از منابع طبیعی کشور [فیلیپین] است، بنابراین به راحتی به عنوان منبع کربن برای آزمایش‌های ذوب کردن تصفیه‌ای در دسترس است. علاوه بر این، در مقایسه با سایر عوامل احیاکننده مانند هیدروژن و متان نسبتاً ارزان‌تر است.

۳. نتایج و بحث

۳.۱ ترکیبات سنگ معدن



شکل ۳- غلظت فلز آلیاژ با مخلوط متنوع سنگ معدن در نسبت ثابت احیاکننده به سنگ معدن شارژ شده (۵ درصد) به مدت ۳ ساعت زمان ذوب کردن تصفیه‌ای در ۱۶۰۰°C (N₂-سنگ ساپرولیت؛ CO₂-سنگ کرومیت Zamboanga)

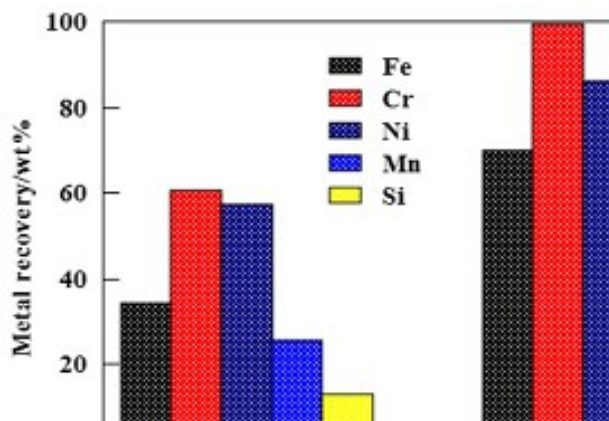
نتایج آزمایش‌ها نشان داد که با افزایش درصد وزنی سنگ معدن نیکل لاتریت نوع ساپرولیت، غلظت فلز Cr در آلیاژ خام کاهش می‌یابد، در حالی که غلظت Fe، Ni و Si در آلیاژ زیاد می‌شود. اما، تقریباً تغییری در غلظت فلز Mn در آلیاژ مشاهده نشد. از طرف دیگر، بعداً مشاهده شد که هرچه مقدار سنگ کرومیت موجود در شارژ بیشتر، غلظت Cr در آلیاژ بالاتر می‌توان استنتاج کرد که غلظت این فلزات در آلیاژ خام فولاد ضد زنگ به نوع سنگ معدن و مخلوط شارژ بستگی دارد. بنابراین، ترکیب بهینه شارژ انتخاب شده در این مطالعه ۸۵ درصد سنگ

نیکل لاتریت نوع ساپرولیت (N₂) و ۱۵ درصد سنگ کرومیت (CO₂) با آلیاژ فلزی بود که در ۳ ساعت ذوب کردن با ۵ درصد افزودن ذغال‌سنگ به صورت ۵۶٫۲۲ درصد Fe، ۱۷٫۷۱ درصد Cr، ۵٫۱۶ درصد Ni، ۰٫۲۷ درصد Mn و ۱۰٫۸۴ درصد Si تولید شد. این موضوع در شکل ۳ نشان داده شده است.

۳.۲ اثر دمای ذوب کردن

اثرات دمای ذوب کردن بر بازیابی فلزات در آلیاژ خام فولاد ضد زنگ تشکیل شده در شکل ۴ ترسیم شده است. با افزایش دما از ۱۵۵۰ به ۱۶۰۰°C، بازیابی فلزات به وضوح افزایش یافت. به طور چشمگیری مشاهده شد که میزان بازیابی Fe، Cr، Ni، Mn و Si به ترتیب از ۳۴٫۲۲، ۶۰٫۲۷، ۵۷٫۱۴، ۲۵٫۴۲ و ۱۳٫۰۲ درصد به ۶۹٫۹۱، ۸۶٫۰۲، ۹۹٫۲۶، ۶۰٫۸۰ و ۳۴٫۲۱ درصد

افزایش یافته است. این نتایج بر اساس ۳ ساعت زمان ذوب کردن با احیاکننده/سنگ معدن شارژ شده ثابت ۵ و ۸ درصد افزودن سنگ منگنز بود. در 1600°C و ۳ ساعت ذوب کردن، بازیابی رضایت‌بخش فلزات موجود در آلیاژ مشاهده شد، که بعداً نشان داد مخلوط شارژ حاوی ۱۵ درصد سنگ کرومیت، ۸۵ درصد سنگ نیکل لاتریت نوع ساپرولیت و نسبت ۸ درصد سنگ منگنز به سنگ معدن شارژ شده ترکیب بهینه شارژ است. Simbi و Tsomondo [۱۶] معتقد بودند که Si موجود در آلیاژ نیز به میزان قابل توجهی به احیای Cr_2O_3 کمک کرده است.



شکل ۴- بازیابی فلزات در آلیاژ با دماهای مختلف ذوب کردن.

در این تحقیق، ذغال سنگ به طور ثابت ۵ درصد اضافه شد؛ اما، انتظار می‌رفت با افزایش زمان به دلیل وجود بوته گرافیتی که به عنوان مخزن راکتور مورد استفاده قرار می‌گرفت سیستم از کربن اشباع شود. این امر باعث تشکیل کاربیدهای فلزی می‌شود. Zhang و همکاران [۱۷] با استفاده از احیاکننده‌های مشترک، فروسیلیسیم (SiFe) یا آلومینیوم، برای غلبه بر این مشکل مطالعه‌ای انجام دادند. آنها دریافتند که Si ماده احیاکننده مشترک موثرتری با C برای احیای اکسیدهای کروم در سرباره است و بازیابی Cr به ۹۸ درصد رسید. مطالعه حاضر که مجموع

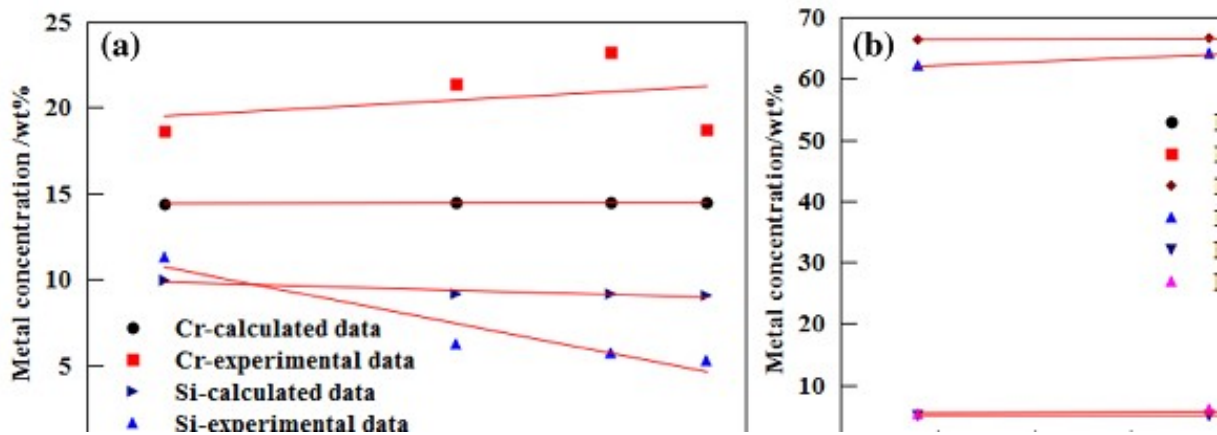
محتوای SiO_2 را به ۴۴٫۲۸ درصد از سنگ‌های کرومیت، نیکل لاتریت و منگنز رساند، این مشاهدات را تأیید کرد. کمترین غلظت Cr_2O_3 به ۰٫۸ درصد، در حالی که بازیابی Cr به ۹۹٫۲۶ درصد رسید. بنابراین، با استفاده از دمای فرآوری و زمان ذوب مناسب، می‌توان به بازیابی خوبی از آلیاژ خام فولاد ضد زنگ دست یافت.

۳٫۳ اثر بازیسیته

مفهوم بازیسیته در درک رفتار سرباره بسیار مهم است. رویکردهای مختلفی برای اندازه‌گیری این مفهوم مهم تدوین شده است. رایج‌ترین رویکردی که در این مطالعه اتخاذ شده است استفاده از نسبت بازیسیته است که در آن اکسیدهای بازی در صورت کسر و اکسیدهای اسیدی در مخرج کسر قرار می‌گیرند. نسبت بازیسیته (B) توسط معادله ۱۰ داده شده است.

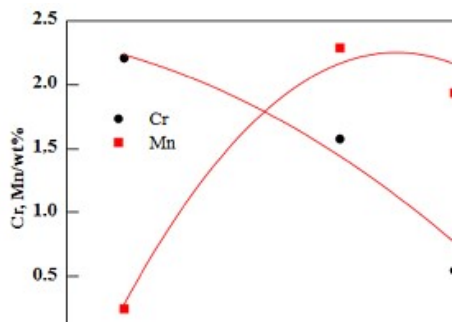
$$B = \frac{w_{\text{CaO}} + w_{\text{MgO}}}{w_{\text{SiO}_2} + w_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \quad (10)$$

اثر بازیسیته سرباره بر غلظت فلزات در آلیاژ خام در شکل ۵a، ۵b نشان داده شده است. همانطور که در شکل مشخص است، انطباق خوبی بین داده‌های محاسبه شده و تجربی (آزمایشگاهی) به جز غلظت Si و Cr یافت می‌شود. غلظت Cr با افزایش بازیسیته از ۰٫۸۴ به ۱٫۱۲ افزایش یافت و بدیهی است که روند داده‌های تجربی در مقایسه با روند داده‌های محاسبه شده بیشتر است؛ اما، پراکندگی قابل توجهی از داده‌های به دست آمده از آزمایش‌ها وجود دارد، در حالی که داده‌های محاسبه شده توسط نرم‌افزار Factsage اندکی افزایش می‌یابد که در آن غلظت Cr کمی زیاد می‌شود زیرا بازیسیته از ۰٫۸۴ به ۱٫۱۲ افزایش پیدا می‌کند. از طرف دیگر، غلظت Si محاسبه شده اندکی کم می‌شود، در حالی که داده‌های تجربی به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد (شکل ۵a). این را می‌توان به اکتیویته سیلیس در سرباره نسبت داد. با افزایش نسبت $(\text{CaO} + \text{MgO})$ به $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ در سرباره، محتوای Si فاز فلزی بطور قابل توجهی کاهش می‌یابد. در مطالعه Akyuzlu و Eric [۱۸]، آنها نشان دادند که با افزایش نسبت CaO به Al_2O_3 در سرباره، محتوای Si فاز فلزی کاهش می‌یابد. این احتمالاً نشان می‌دهد که، چنانچه آهک جایگزین آلومینا در سرباره گردد، اکتیویته سیلیس در سرباره کم می‌شود.



شکل ۵- تأثیر بازیسته سرباره بر غلظت فلزات در آلیاژ در دمای ۱۶۰۰°C

همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده است، با افزایش بازیسته سرباره، کروم محتوی به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد. Eric و Akyuzlu [۱۸] تعادل سرباره/فلز را در شرایط تولید FeCr بررسی کردند. آنها نشان دادند که محتوای کروم سرباره با افزایش بازیسته سرباره کاسته می‌شود، و شدت این اثر در بازیسته نسبتاً کم به میزان قوی‌تری است. محتوای کروم سرباره با افزایش بازیسته به سرعت کاهش یافت. Van Ende و همکاران [۷] دریافتند که با افزایش بازیسته (از $B = 0.7$ به 2.5)، میزان تعادلی Cr کاهش یافت، در حالی که محتوای Mn بطور قابل توجهی زیاد شد.



شکل ۶- محتویات فلزی در سرباره به صورت تابعی از بازیسته.

این به تأثیر متمایز بازیسته سرباره، به ترتیب بر $\gamma_{Cr_{1.5}}$ و γ_{MnO} نسبت داده شد. بازیسته سرباره بالا به مقدار بالاتر γ_{MnO} در سرباره منتج شد، در حالی که $\gamma_{Cr_{1.5}}$ با افزایش بازیسته کاهش پیدا کرد. تحقیق حاضر با یافته‌های ذکر شده در بالا مطابقت دارد.

از نظر ترمودینامیکی، نسبت‌های توزیع Cr و Mn در تعیین نسبت‌های بازیابی Cr و Mn در آلیاژ حاصل و سرباره باقیمانده بسیار مهم است. نسبت توزیع L_{Cr} ، Cr در فازهای فلز و سرباره از معادله ۱۱ به دست می‌آید:

$$L_{Cr} = \frac{(w_{Cr})_{slag}}{(w_{Cr})_{metal}} \quad (11)$$

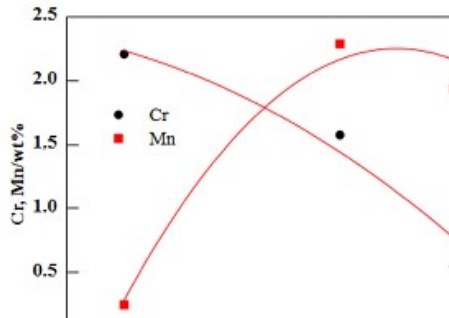
نسبت توزیع L_{Mn} ، Mn با استفاده از معادله ۱۲ محاسبه می‌شود:

$$L_{Mn} = \frac{(w_{Mn})_{slag}}{(w_{Mn})_{metal}} \quad (12)$$

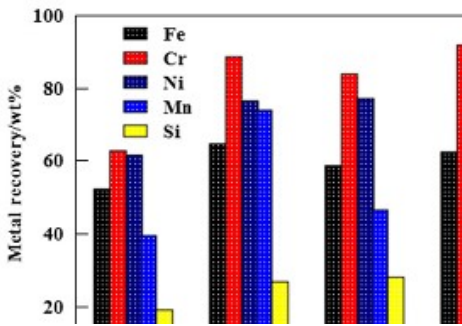
نسبت توزیع کروم بین سرباره $CaO-SiO_2-CaF_2-Cr_2O_3$ و نقره مایع (liquid silver) در $1623K$ توسط Okabe و همکاران [۱۹] مورد مطالعه قرار گرفت. آنها مشاهده کردند که نسبت‌های توزیع کروم با افزایش بازیسته ذوب کاهش می‌یابند، اما بعد از اینکه بازیسته از 1.7 فراتر رفت، افزایش پیدا می‌کنند. نتایج محاسبات بر اساس داده‌های تجربی در شکل ۷ ارائه شده است. L_{Cr} در $1600^\circ C$ با افزایش بازیسته سرباره کم شد. بنابراین، محتوای Cr در آلیاژ تشکیل شده افزایش یافت. در این تحقیق، بازیسته از 0.84 به 1.12 افزایش پیدا کرد. در این محدوده خاص بازیسته، مشاهده مطابقت خوبی با داده‌های ارائه شده توسط Okabe و همکاران [۱۹] دارد.

همچنین در شکل ۷ قابل مشاهده است که مقادیر L_{Mn} با افزایش بازیسته کاهش یافت. در این مطالعه، با کاهش L_{Mn} مقدار Mn در آلیاژ کمی زیاد شد. این نتیجه با نتایج گزارش شده توسط Van Ende و همکاران [۷]، Borovsky و همکاران [۲۰] و Andersson و همکاران [۲۱] مطابقت دارد.

۳,۴ اثر افزودن سنگ منگنز (MnO)



شکل ۷- نسبت توزیع به صورت تابعی از بازیسته در ۱۶۰۰°C



شکل ۸- بازیابی فلزات در آلیاژ با MnO متنوع در ۱۶۰۰°C

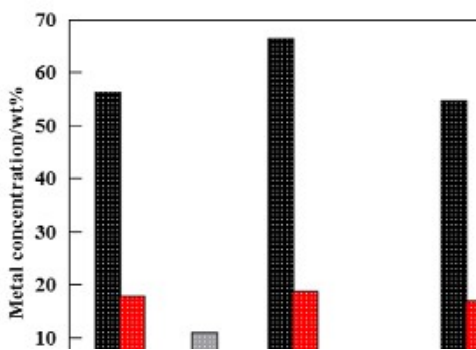
افزودن سنگ منگنز برای بررسی تأثیر آن بر بازیابی فلزات موجود در آلیاژ خام فولاد ضد زنگ انجام شد و نتایج در **شکل ۸** رسم شده است. بالاترین میزان بازیابی Cr و Ni به ترتیب ۹۱,۸۲ و ۷۷,۵۷ درصد است. این امر هنگامی مشاهده شد که ۱,۶ گرم سنگ منگنز به مخلوط با ۵ درصد ذغال سنگ/سنگ معدن شارژ شده در ۱۶۰۰°C پس از ۳ ساعت ذوب کردن تصفیه‌ای اضافه شد. به طور کلی، بازیابی فلزات موجود در آلیاژ خام با افزایش مقدار سنگ منگنز افزایش می‌یابد. در مقایسه با بازیابی Cr, Fe, Ni زمانی که CaO اضافه شد، بازیابی Cr, Fe, Ni کمتر است زمانی که سنگ منگنز به عنوان افزودنی استفاده شد. علاوه بر این، با توجه به عیار فلزات موجود در آلیاژ، افزودن سنگ منگنز اثر مفیدی بر غلظت فلزات Mn و Si اما نه بر غلظت فلزات Cr, Fe داشت.

۳,۵ مقایسه غلظت فلزات آلیاژ بدون روانساز و با مواد افزودنی مختلف

داده‌های **شکل ۹** نشان می‌دهد که غلظت فلزات Fe, Cr, Ni, Mn و Si

بدون کمک روانساز به ترتیب ۵۶,۲۲، ۱۷,۷۱، ۵,۱۶، ۰,۲۷ و ۱۰,۸۴ درصد است. پس از افزودن CaO به سیستم، غلظت Fe, Cr و Ni موجود در آلیاژ تشکیل شده به طور قابل توجهی افزایش یافت، اما محتوای Mn و Si کم شد. این نتیجه پس از تغییر مقدار CaO از ۰,۴ گرم به ۱,۶ گرم پس از ۳ ساعت ذوب تصفیه‌ای در ۱۶۰۰°C مشاهده شد. عیار Cr, Fe و Ni در آلیاژ بدست آمده پس از افزودن ۱,۶ گرم CaO/سنگ معدن شارژ شده به ترتیب به ۶۶,۲۲، ۱۸,۷۵، ۶,۰۵ و ۰,۲۷ درصد افزایش یافت. اما، محتوای Mn و Si در آلیاژ به ترتیب از ۰,۲۷ به ۰,۲۲ درصد و از ۱۰,۸۴ به ۵,۲۵ درصد کاهش یافت.

در این تحقیق، از مخلوط سنگ معدن‌های کرومیت کم عیار و سنگ لاتریت نیکل نوع ساپرولیت استفاده شد. مواد معدنی



شکل ۹- غلظت فلزات آلیاژ خام فولاد ضد زنگ با ۳ ساعت

زمان ذوب کردن و نسبت ثابت احیاکننده به سنگ معدن

شارژ شده (۵ درصد) در ۱۶۰۰°C

اصلی موجود در این سنگ معدن‌ها اسپینل و سیلیکات منیزیم هستند. مطالعه قبلی [۲۲] بیان کرد که CaO یک اصلاح‌کننده شبکه است که پیوند سیلیکات را می‌شکند و در نتیجه سیالیت سرباره را افزایش داده و ویسکوزیته را کاهش می‌دهد که به نفع سینتیک ذوب کردن تصفیه‌ای و جداسازی فاز است. بنابراین، CaO در این تحقیق با موفقیت به جداسازی فلز و سرباره کمک کرد. بالاترین سطح رضایت‌بخش نیکل ۶,۰۵ درصد بدست آمد. اما، غلظت Ni در آلیاژ به طور مطلوب به سطح استاندارد فولاد ضد زنگ آستنیتی گرید AISI 304 نرسید زیرا در گرید ۳۰۴ غلظت Ni باید ۸ درصد باشد.

آزمایش‌ها با تغییر مقدار افزودنی (سنگ منگنز) که به جای آهک اضافه

شد، انجام گرفت. مقدار سنگ منگنز نیز از ۰,۴ گرم تا ۱,۶ گرم در هر تن

سنگ معدن شارژ شده تغییر یافت. نتایج در **شکل ۹** نشان می‌دهد که افزودن ۱,۶ گرم MnO در هر تن سنگ معدن شارژ شده منتج به سطح قابل قبولی از غلظت منگنز می‌شود که نزدیک‌تر به استاندارد مشخص شده است. غلظت فلزات موجود در آلیاژ خام

فولاد ضد زنگ ۵۴,۴۷ درصد Fe، 16.79 درصد Cr، 4.87 درصد Ni، 7.47 درصد Mn و ۱۳,۹۵ درصد Si است. سری AISI 201 فولاد ضد زنگ آستنیتی حاوی ۱۸-۱۶ درصد Cr، 5.5-3.5 درصد Ni، 7.5-5.5 درصد Mn، 0.15 درصد C، زیر 0.25 درصد N، و موازنه با Fe است.

علاوه بر این، مشاهده شد که افزایش مقدار سنگ منگنز در سیستم غلظت Si و Mn در آلیاژ خام فولاد ضد زنگ ساخته شده را افزایش می‌دهد زیرا سنگ منگنز به ترتیب حاوی SiO_2 و MnO بیشتری در سنگ معدن است. بنابراین، افزودن سنگ منگنز به نفع عیار Mn و Si است اما به نفع عیار Fe، Cr و Ni نیست.

۳.۶ ترکیب شیمیایی محصولات ذوب شده

جدول ۴ مقایسه میانگین ترکیب شیمیایی آنالیز آزمایشگاهی و نتایج تعادل محاسبه شده از نسخه ۷ نرم‌افزار Factsage با شماره ثبت ۵۲۳ را ارائه می‌دهد. انطباق خوبی بین آنالیز آزمایشگاهی فلزات و نتایج تعادل محاسبه شده با Factsage وجود دارد. همچنین از جدول می‌توان دریافت که از آزمایش و از محاسبه نرم‌افزار Factsage، سرباره هنوز حاوی غلظت‌های بالاتر MgO و SiO_2 است. دلیلش این است که این اکسیدها پایدار هستند به طوری که احیای آنها دشوار است. از نظر آزمایشگاهی مشاهده شد که این سرباره دارای محتوای بالاتری در مقایسه با محاسبه Factsage است. این را می‌توان به محتوای Fe_2O_3 در اسپینل سنگ کرومیت و مگنزیو-ووستیت موجود در سنگ منگنز نسبت داد؛ بنابراین، اکسید آهن حتی پس از ۳ ساعت ذوب کردن تصفیه‌ای به طور کامل احیا نشد. اثر رقیق‌سازی آهن موجود در سنگ معدن‌های احیا نشده احتمالاً بر بازیابی نیکل در آلیاژ خام فولاد ضد زنگ ساخته شده تاثیر گذاشته است. آلاینده‌ها همچنین در فلز و سرباره نتایج آزمایشگاهی مشاهده شدند. این موارد Sr، Br و Cs_2O می‌باشند. تنها منبع این آلودگی‌ها بوته گرافیتی مورد استفاده در آزمایش‌ها بود. بوته‌های گرافیتی از الکترودهای گرافیتی مستعمل کوره قوس الکتریکی یک کارخانه محلی فرونیکل ساخته شده بودند.

جدول ۴- مقایسه میانگین نتایج آنالیز آزمایشگاهی و تعادل محاسباتی از نرم‌افزار Factsage برای فلزات و سرباره (wt%)

Metals	Cr	Mg	Fe	Al	Si	Mn	Ni	P	Ti	S	Co
Experiment	16.79	0.76	54.52	0.45	13.92	7.25	4.92	0.02	0.23	0.06	0.0
Factsage	12.23	0.004	58.42	0.04	12.20	8.42	4.2	-	0.16	-	-
Experimental average mass of metal = 4.97 g											
Factsage calculated equilibrium mass of metal = 7.32 g											
Slags	Cr_2O_3	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	MnO	Na_2O	NiO	K_2O	P_2O_5	TiO_2
Experiment	1.21	42.3	3.52	8.82	36.53	2.65	-	0.34	-	0.007	0.14
Factsage	7.5×10^{-4}	41.91	1.4×10^{-6}	20.3	37.08	0.42	0.022	1.3×10^{-6}	0.0013	-	1.5×10^{-6}

۴. نتیجه گیری

۱. هنگامی که دما از ۱۵۵۰ به ۱۶۰۰°C در همان زمان ذوب ۱ تا ۳ ساعت افزایش یافت، به وضوح مشاهده شد که در دمای بالاتر ۱۶۰۰°C، بازیابی Fe، Cr، Ni، Mn و Si به طور رضایت‌بخشی افزایش می‌یابد. نتایج به صورت واضحی آشکار کرد که ۳ ساعت می‌تواند زمان ذوب کردن برای به دست آوردن بازیابی رضایت‌بخش Fe، Cr، Ni، Mn و Si باشد و دمای فرآوری ۱۶۰۰°C بسیار توصیه می‌شود.

۲. بازیابته سرباره تأثیر زیادی بر رفتار نسبت توزیع Cr و Mn داشت. نسبت توزیع Cr بین سرباره و فاز فلزی با افزایش بازیابته سرباره کاهش یافت. نسبت توزیع Mn نیز با افزایش بازیابته سرباره کاهش یافت. غلظت فلزات در آلیاژ خام نیز تحت تأثیر بازیابته سرباره قرار گرفت. غلظت Fe، Cr، Ni و Mn افزایش یافت، در حالی که غلظت Si با افزایش بازیابته سرباره به طور قابل توجهی کاهش یافت.

۳. در مقایسه با بازیابی Fe، Cr و Ni در هنگام افزودن CaO، بازیابی Fe، Cr و Ni در هنگام استفاده از سنگ منگنز به عنوان افزودنی کمتر بود، اما به طور کلی، بازیافت محتوای فلز آلیاژ خام با افزایش مقدار سنگ منگنز افزایش پیدا کرد. علاوه بر این، از لحاظ عیار فلزات موجود در آلیاژ، افزودن سنگ منگنز اثر مفیدی بر غلظت فلزات Mn و Si اما نه بر غلظت فلزات Fe، Cr و Ni داشت.

۴. نتایج تعادل محاسبه شده با استفاده از نرم‌افزار Factsage برای غلظت‌های فلز و سرباره مطابقت خوبی با نتایج آنالیز آزمایشگاهی داشت. آلیاژ خام تولید شده از طریق فرآیند ذوب کردن تصفیه‌ای مستقیم می‌تواند یک ماده اولیه جایگزین بالقوه، به ویژه در سری AISI 201، در تولید فولاد ضد زنگ باشد.