گزارش صنعتی

صنعت نسوز
The First Specific Periodical
Journal of Refractory Industry

# صنعت فولاد در آلمان - روندهایی در فناوری فولاد تمیز و مهندسی دیرگداز

محمدحمید وکیل نژاد[1*]، محسن امین[2]
۱ -کارشناس تحقیق و توسعه، شرکت دانش بنیان گروه پاترون
۲ -مدیر کنترل کیفیت و طراحی محصول، شرکت دانش بنیان گروه پاترون

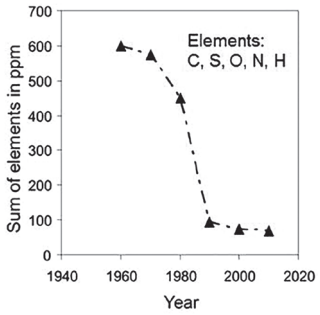
پست الکترونیک نویسنده مسئول: m_vakilnejad@nt.iust.ac.ir

ویرایش: مهندس عباس رمضانی

**چکیده:**
توسعه پایدار فناوری فولادسازی، محرک اصلی برای توسعه دیرگدازهای جدید و پیشرفته است. در این مقاله بطورخلاصه در مورد روندهای فولادسازی ثانویه بحث شده و اینکه چگونه دیرگدازهای پیشرفته راه حل‌های نوآورانه‌ای را برای شرایط چالش برانگیز در فرآیندهای فولادسازی فرآهم می‌کنند. مثال‌هایی نیز پیرامون نقش دیرگدازها در کیفیت فولاد و کاهش هزینه اقتصادی فرآیند ارائه گردیده است.
صنعت فولاد به دلیل اینکه ۶۰ تا ۷۰٪ از سهم بازار فرآورده‌های دیرگداز را به خود اختصاص داده است، محرک اصلی پیشرفت های جدید در صنعت دیرگداز محسوب میشود. برای برآورده ساختن نیازهای جدید و فزاینده فرآیند فولادسازی، نیاز به توسعه پایدار مهندسی دیرگدازها وجود دارد. در بخش اول مقاله در مورد روندهای فناوری فولادسازی توضیح داده شده و در بخش دوم مقاله مثال هایی پیرامون راه حل های ارائه شده توسط دیرگدازهای پیشرفته برای فولادسازی مقرون به صرفه و کیفیت بالا ارائه گردیده است.

## ۱ – روندهایی در متالورژی ثانویه

روندهای فناوری فولادسازی به تفصیل توسط Fahndrich و همکارانش و Bruckhausen و Fahndrich مورد بحث قرار گرفته است. با توجه به اهداف این مقاله، به روندهای مذکور به طور خلاصه اشاره شده است:توسعه پایداری از انواع گریدهای فولادی جدید با خواص مربوطه برای کاربردهای متفاوت وجود دارد، به گونه ای که بیش از ۲۰۰۰ گرید فولادی مختلف در بازار آماده عرضه می‌باشد. این فولادها، گریدهایی با خلوص بالا با مقدار اندکی از ناخالصی‌های نامطلوب و عناصر آلیاژی هستند. شکل ۱حد قابل دستیابی از میزان ناخالصی ها را در فولادها و در ۵۰ سال گذشته نشان داده و در جدول۱ عناصر آلیاژساز مهم در فرآیندهای فولادسازی و درصدهای احتمالی بیشینه و کمینه برای فرآوردههای مختلف ارائه گردیده است. بهبود مداوم کیفیت فولاد با عملیات در حوزه پاتیل ها حاصل شده است. تأثیر مهم این عملیات در پاتیل فولادسازی که متالورژی ثانویه نام دارد از سال ۱۹۸۰ به بعد آشکار شد.




**شکل۱- حد قابل دستیابی از میزان ناخالصی بعد از عملیات متالورژی ثانویه در سالهای ۱۹۶۰ تا ۲۰۱۰ میلادی**

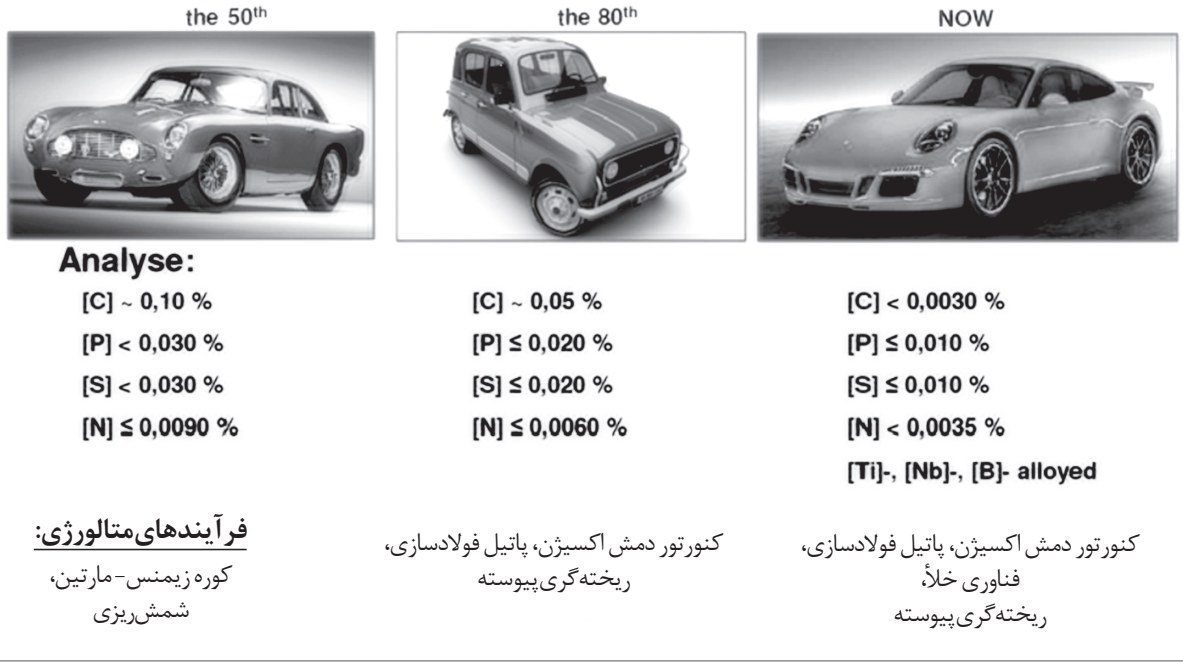
**جدول۱- درصد عناصر آلیاژساز مربوط به فرآیندهای متالورژی ثانویه**

| Element | Min./Max. Content [%] | Relevant Secondary Metallurgical Aggregates |
|---|---|---|
| C | 0,0010–2,50 | VOD/VD, RH, RH-OB, stirring station |
| Si | 0,01–3,70 | RH, LTS |
| Mn | 0,08–20,00 | **LF** |
| Cr | 0,03–25,00 | VD, RH, **LF** |
| Mo | 0,01–4,50 | **LF** or primary steelmaking |
| Ni | 0,03–80,00 | **LF** or primary steelmaking |
| Cu | 0,03–3,50 | **LF** or primary steelmaking |
| N | 0,0020–0,5000 | VD, RH, **LF**, stirring station |
| Al | 0,0020–5,50 | VD, RH, stirring station |
| W | 0,020–6,50 | **LF** or primary steelmaking |
| Co | 0,03–10,00 | **LF** or primary steelmaking |
| V | 0,01–1,50 | VD, RH, **LF**, stirring station |
| Ti | 0,01–1,50 | VD, RH, stirring station |
| B, Se, Te, Ca, Pb, S | 0,001–0,300 | stirring station, **LF** |

آنالیز گریدهای مختف فولادی برای کاربرد در خودروسازی در شکل ۲، نشان از افزایش تقاضا برای فولادهای با ناخالصی کم و کیفیت بالا دارد.

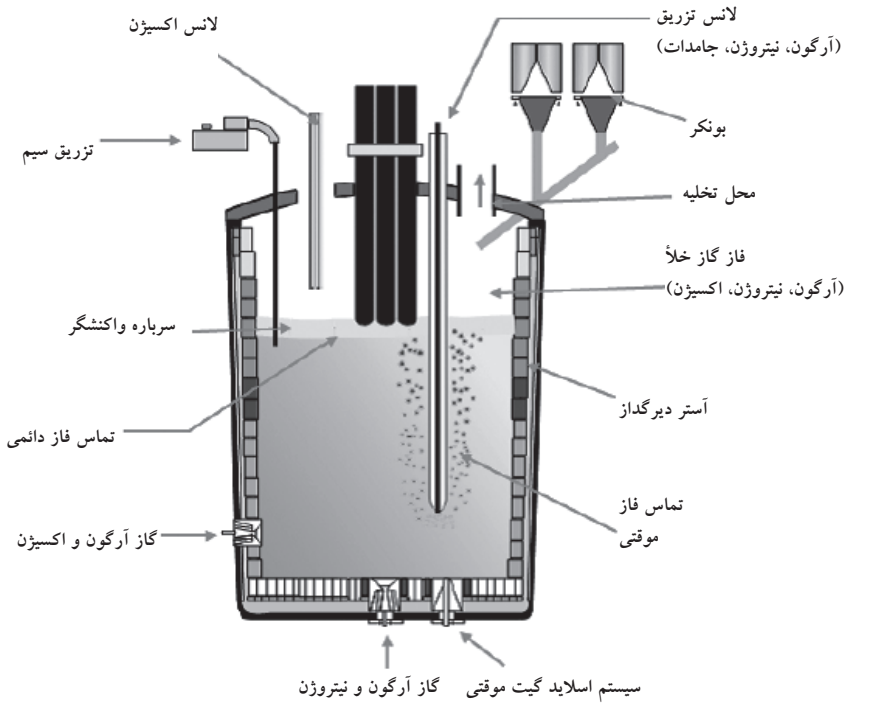
تـداوم فـرآوری فولاد مـذاب در متالورژی ثانویه، به پیشـرفت آسـترهای دیرگداز نیازمند اسـت و میتوان آن را از مهمترین عوامـل محرک بـرای اختراعات حوزه دیرگـداز در نظر گرفت. متالورژی ثانویه گستره وسیعی از فرآیندها شامل اکسیژنزدایی، گاززدایی، گوگردزدایی، کربن زدایی جهت کاهش درصد کربن، آلیاژسـازی در محدوده خواص معیـن، افزایش تمیزی فولاد با جداسازی یا اصلاح آخال‌های غیرفلزی و آخرین میزان - و نه حداقل میزان- به دست آمده از همگنی ترکیب و دما را پوشش می دهد. از این رو Lachmund از پاتیل فولادسـازی با عنوان "رآکتور متالورژیکی[1]" یاد کرده است (شکل ۳).

**جدول۱- درصد عناصر آلیاژساز مربوط به فرآیندهای متالورژی ثانویه**

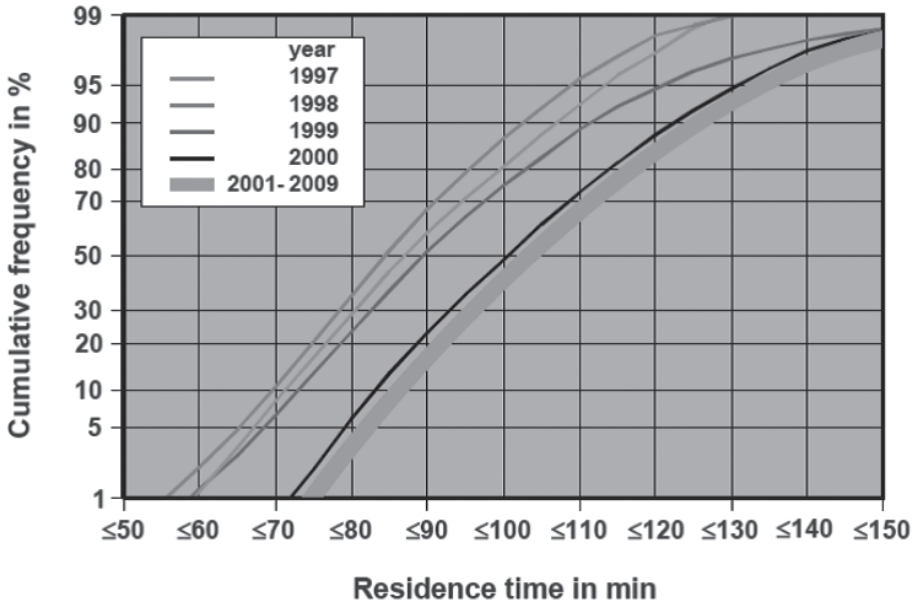



فولاد بطور پیوسته درطی زمانهای عملیاتی در پاتیل فولادسازی سرد میشـود (شـکل۴). بنابراین حتی دماهای ذوبریزی بالاتر کنورتور فولادسازی (BOF) یا کوره قوس الکتریکی (EAF) یا بازگرمایش فولاد در کوره پاتیلی یا با روش های ترموشیمیایی مثل CAS-OB نیازمند جبران این افت دمایی و تضمین دمای واقعی برای ریختهگری فولاد است. طبق گزارش منابع مختلف، هزینه جبران افت دما به ویژه افزایش دمای یک درجه کلوین مـذاب فـولاد، بیـن ۳ و ۵ یا حتی تا ۱۰ یـورو در هر تن تولید فولاد است.

1. Metallurgical Reactor

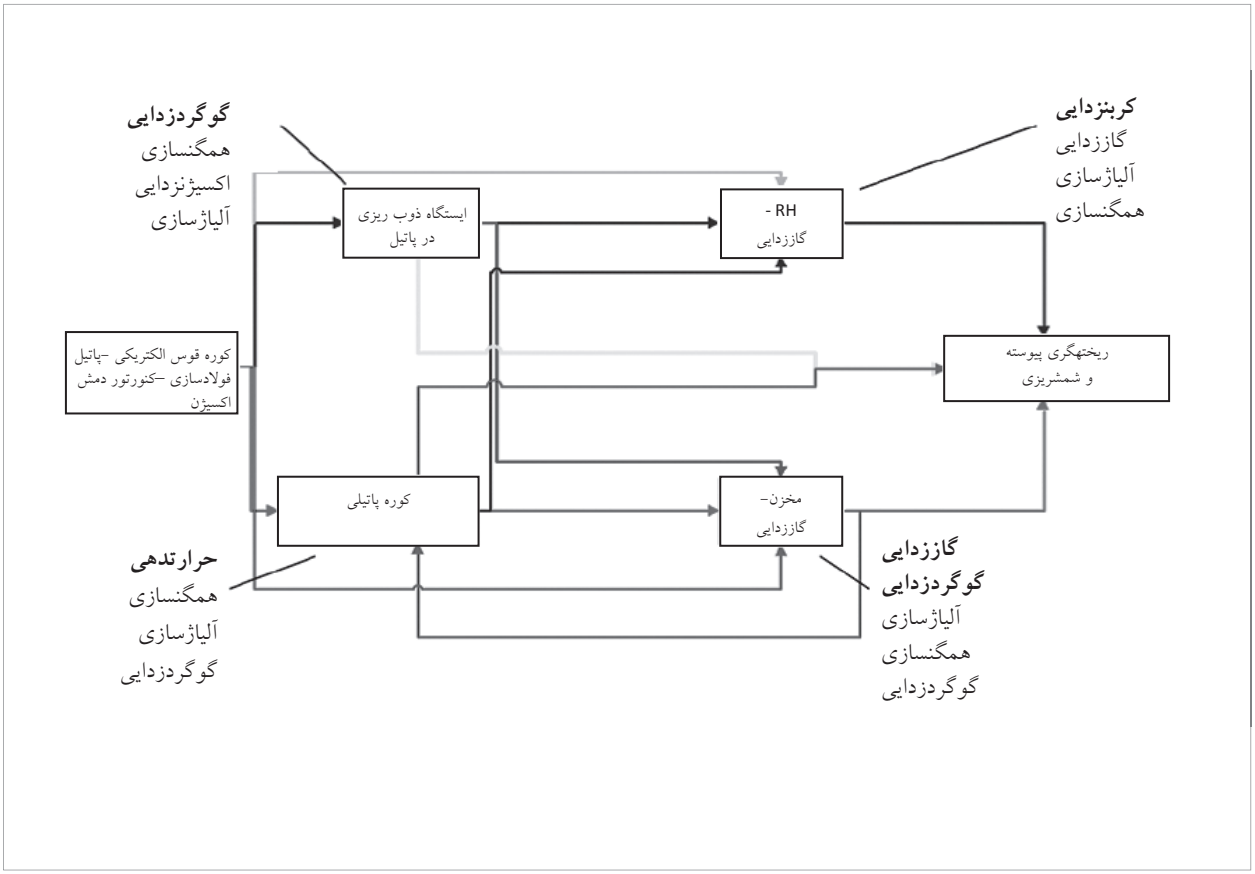



**شکل۳- پاتیل فولادسازی بعنوان رآکتور متالورژیکی**




**شکل۴- سیر تکاملی زمان ماندگاری فولاد مذاب در پاتیل از زمان ذوبریزی تا شروع ریختهگری**

شـمار زیـادی از انواع فولادهای مختلف (بیـش از ۲۰۰۰ نوع) و همچنین شـرایط کاری مختلفی در هر کارخانه فولاد وجود دارد کـه هیچ کـدام دقیقاً مانند دیگری نیسـت، لذا به منظور بدسـت آمـدن فرآورده فـولادی بـا کیفیت بالا بـه روش های فرآوری پیچیده و چندگانه درطی متالورژی ثانویه نیاز اسـت. برخی روش ها در شکل ۵ با در نظر گرفتن ذوب اولیه، همزدن، گاززدایی VD/VOD و RH، کوره پاتیلی و تجهیزات گرمایش شیمیایی ارائه گردیده است. برای تولید فولاد مقرون به صرفه و کیفیت بالا، به برنامه ریزی دقیق و منظم و عملکرد فرآوری نیاز است. بنابراین Bruckhaus در مورد" راهبردهای خطای صفر" بـا حداکثر تـوان تولید و انعطاف پذیری بـه عنوان یک راهبرد مهم در فولادسـازی نوین اشـاره کرده اسـت. متالورژی ثانویه تنها با آسـترهای دیرگداز با عملکرد بالا در پاتیل فولادسـازی قابل انجام اسـت. مثال‌های زیر نشـان مـی دهند دیرگدازهای مهندسـی شـده در آسـتر پاتیل فولادی چگونه برای شـرایط چالـش برانگیز فولادسـازی نوین راهکارهای فنـی و اقتصادی ارائـه مـی کنند. تمرکز اصلی در مـورد دیرگدازهای آلومینایی خلوص بالا ارائه شده است.




**شکل۵- فرآیندهای متالورژی ثانویه – روش‌های منعطف و متنوع**

## ۲- توسعه در مهندسی دیرگدازها

### ۲-۱- دیرگدازهای خنثی برای تولید فولاد پاک

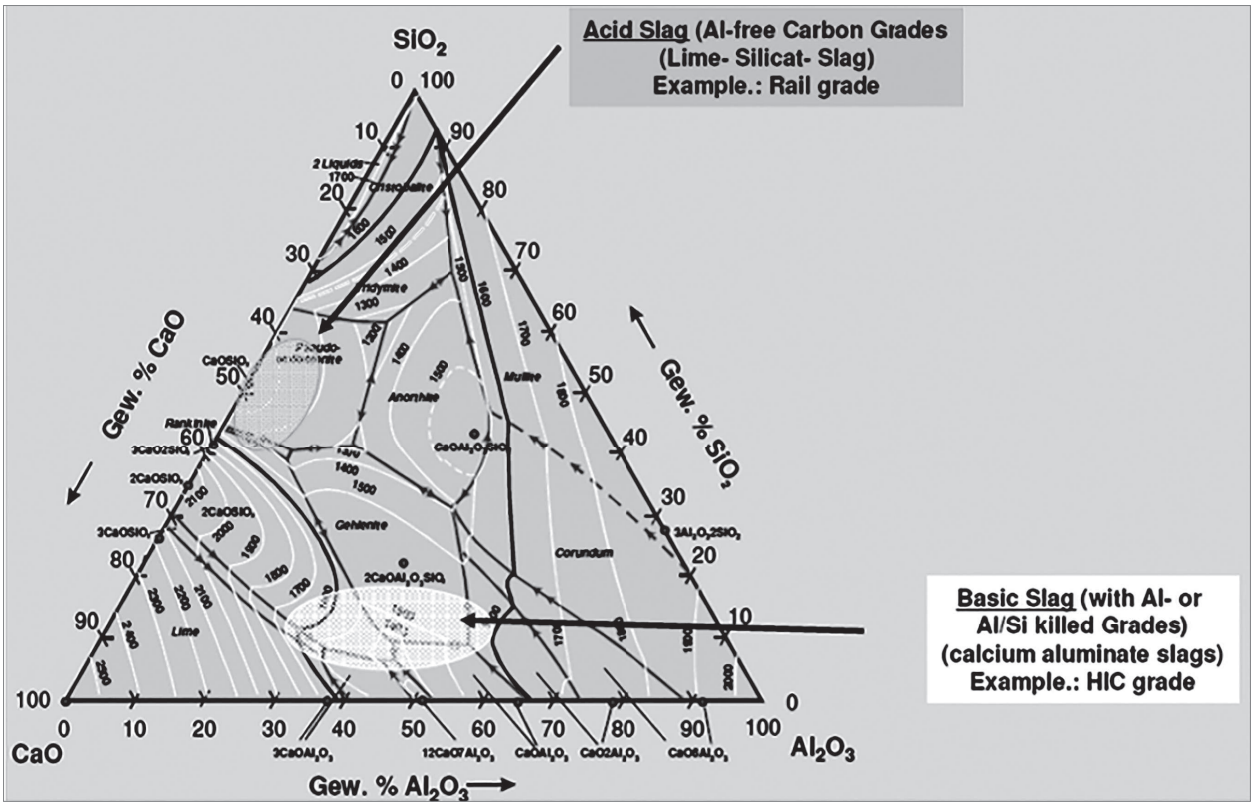
دیرگدازها برای جدار داخلی پاتیل فولادسازی باید در مقابل سربارههای خورنده، سرباره های واکنشگر متالورژیکی مثل سرباره آلومینات کلسیم با نسبت $CaO/Al_2O_3$ حدود ۱ برای فولادهای کشته آلومینیوم دار (شکل۶) مقاومت کنند. علاوه براین آستر دیرگداز باید از نظر ترمودینامیکی در تماس با فولاد - برای مثال در برابر آلومینیوم اضافی حل شده در فولاد کشته آلومینیومدار- پایدار باشد تا از اکسیداسیون مجدد فولاد و مشکلات مربوط به تمیزی فولاد جلوگیری گردد. این مورد بطورمعمول برای آسترهای دیرگداز قلیایی مثل آجرهای دولومایی یا منیزیا-کربنی مسئله ای نیست. آجر منیزیا کربنی ماده استاندارد برای خط سرباره پاتیل فولادسازی است.

دیرگدازهای آلومینا بالای حاوی سیلیس، مانند بوکسیتی یا آندالوزیتی در مقابل سرباره های خورنده و با دمای ذوب پایین آلومینات کلسیمی نرخ فرسایش بالایی دارند. $SiO_2$ در این دیرگدازها از نظر ترمودینامیکی در تماس با آلومینیوم حلشده در مذاب فولاد، پایدار نبوده و با آلومینیوم کاهیده می شود تا $Al_2O_3$ شکل بگیرد که باعث افت تمیزی فولاد خواهد شد:

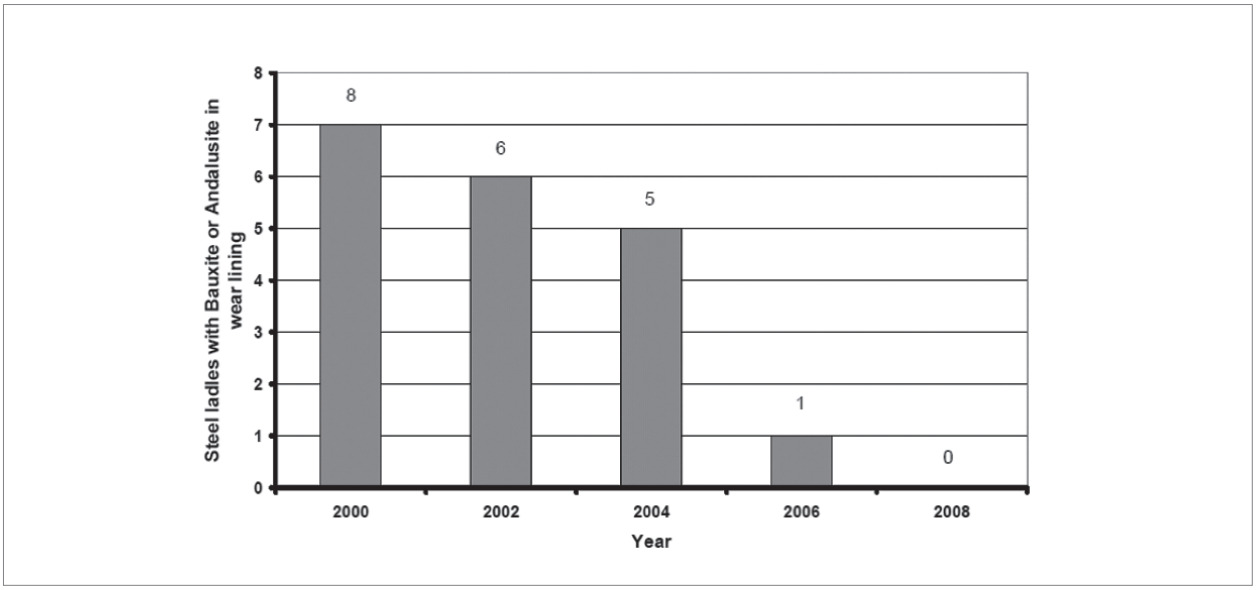
$$3SiO_2 + 4\,[Al] \rightarrow 2Al_2O_3 + 3[Si]$$

بنابراین دیرگدازهای آلومینا-اسپینل و آجرهای منیزیا-کربن خلوص بالا جایگزین آندالوزیت و بوکسیت در آستر پاتیل شدند (شکل۷).

دیرگدازهای آلومینا- اسپینل هم بصورت جرم ریختنی و هم بصورت آجر برای هر دو نوع گرید فولاد کشته حاوی سیلیسیم




شکل۶- ترکیب شیمیایی سرباره پاتیل فولادسازی برای سربارههای واکنشگر متالورژیکی فوقانی با گرانروی و دمای ذوب پایین




**شکل۷- تعداد فولادسازان اروپایی مصرف کننده دیرگدازهای آندالوزیتی یا بوکسیتی برای آسترهای مقاوم به سایش پاتیلهای فولادسازی، ارائه شده در سمینارهای بین المللی با موضوع " آستر دیرگداز پاتیل فولادسازی در اروپا " ۲۰۰۸ - ۲۰۰۰**

و آلومینیـوم و در دیواره پاتیل فولادسـازی بـا موفقیت به کار گرفتـه شـده انـد. در دیـواره های کنـاری پاتیل فولادسـازی، جرمهـای ریختنـی بـا فاز اسـپینل درجا نسـبت بـه جرمهای ریختنـی حاوی اگریگیت اسـپینل، از نظر مقاومت به سـرباره و رفتار ترموپلاسـتیک در دماهای بالا امتیازات بیشـتری دارد. آجرهـای دیرگداز فوق به صورت آجرهای بدون کربن با پخت دما بالا یا آجرهای آلومینا-منیزیا-کربن (AMC) باند کربنی با فاز اسپینل درجا هستند.

آجرهـای دیرگداز اسـپینلی فـوق الذکر بایسـتی جهت ایجاد علمکـرد مطلـوب، درصد بسـیاری کمی $SiO_2$ داشـته باشـند. Franken و همکارانـش گـزارش کردند که طول عمر آجرهای اسپینلی با ۱ درصد سیلیس تنها ۴۰ درصد آجرهای اسپینلی با ۰/۱ درصد سـیلیس می باشـد. بنابراین عوامل رسـی سنتی بـرای آجرهای دیرگداز مذکور، بایسـتی با عوامـل دیگر مانند آلومینای ری اکتیو جایگزین شوند.

عملکرد آجرهای دیرگداز آلومینا-منیزیا-کربن به اگریگیت‌های آلومینـای مـورد اسـتفاده در دیرگـداز بسـتگی دارد. آجرهای حـاوی بوکسـیت در این رده کمترین کیفیـت را دارند. چنین آجرهای دیرگدازی نمیتوانند عملکرد مناسبی برای فرآیندهای منعطف و فزاینده فولادسـازی در پاتیل داشـته باشند. در کف پاتیل، آجرهای آلومینا-منیزیا-اسپینل برپایه آلومینای تبولار به وضوح کیفیت بالاتری نسبت آجرهای برپایه آلومینای ذوبی قهوهـای دارد. طبـق گـزارش Krausz و همکارانش طول عمر آجر دیرگداز برپایه آلومینای ذوبی قهوهای به مقدار ۵۰٪ کمتر از آجـر دیرگداز برپایه تبولار آلومینا در کف پاتیل بوده اسـت. آجرهـای دیرگداز خلوص بالا برپایـه آلومینای تبولار مقاومت بالاتری در برابر سـرباره و خزش داشـته و دارای بیشترین نرخ تشـکیل اسـپینل درجـا در طول سـیکل های گرمایی اسـت. بررسـیهای اخیـر نشـان میدهد کـه دیرگداز برپایـه اگریگیت آلومینای سـینتری (BSA ۹۶)، تشکیل همگنتر و سریعتر فاز اسـپینل درجا را در آجرهای AMC نسـبت به آجرهای برپایه آلومینای ذوبی قهوه‌ای نشان می دهد.

اگـر دیرگـداز حاوی کربن و گرافیت باشـد، فولادهای فوق کم کربن مثل ورق های فولاد خودروسـازی حساسـیت زیادی به

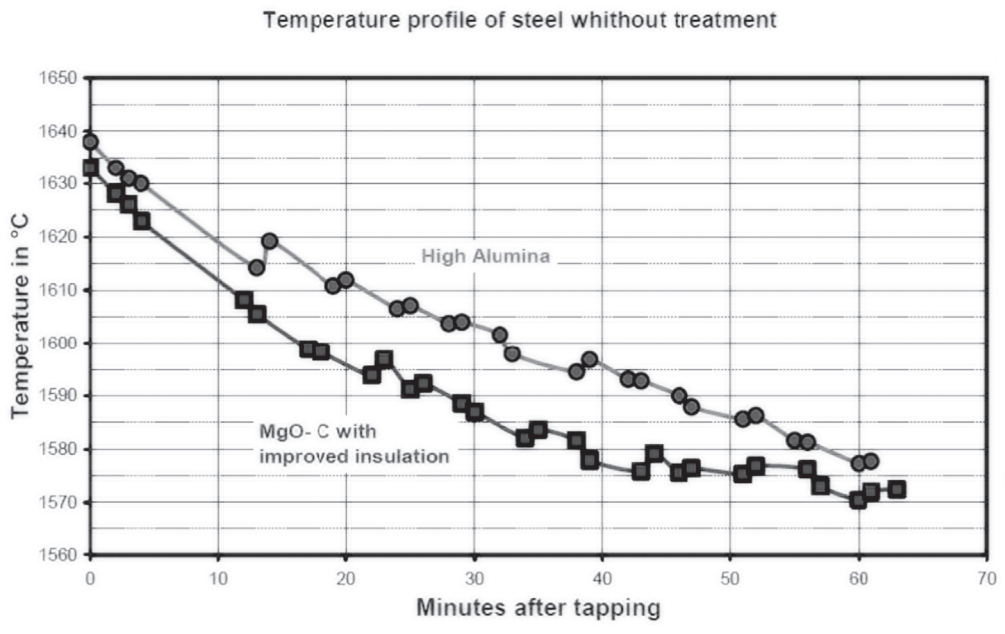
ورود کربن از آستر دیرگداز به درون مذاب فولاد دارد. چنین گریدهای فولادی حداکثر ppm ۲۰- ۱۰ کربن دارند و لذا امروزه ورود چند ppm کربن از طریق کربن موجود در دیرگداز به درون فولاد، عامل بحرانی محسوب می گردد.

برخلاف دیرگدازهای منیزیایی، دیرگدازهای آلومینایی جهت دستیابی به انعطاف پذیری ترمومکانیکی و مقاومت به شوک حرارتی مطلوب، نیازمند محتوای کربن/گرافیت در فرمولاسیون خود نیستند. حتی دیرگدازهای آلومینا-منیزیا-کربن باند کربنی درصد گرافیت به مراتب کمتری (طبق جدول۲) نسبت به آجرهای دیرگداز منیزیا- کربنی دارند.

شکل ۸ افت دمایی در دیواره پاتیل فولادسازی ۱۸۰ تنی با آستر دیرگداز جرم ریختنی اسپینل درجا را نسبت به آجرهای دیرگداز MgO-C نشان میدهد. به دلیل هدایت حرارتی بالاتر آجر دیرگداز MgO-C (طبق جدول۲)، افت دمایی با وجود یک لایه عایق اضافی در آستر اصلی، ۱۵- ۱۰ درجه کلوین بالاتر می باشد. با توجه به اینکه هزینه افت دمای ۱ درجه کلوین بین ۵ تا ۱۰ یورو به ازای هر تن تولید فولاد متغیر است، هزینه متوسط افت دمایی ۱۵ درجه کلوین به مقدار ۰/۷۵ تا ۱/۵ یورو به ازای هر تن تولید فولاد خواهد بود. بطورکلی هزینه آسترکاری دیرگداز پاتیل بدون سیستم اسلاید گیت، از ۱/۵ تا ۲ یورو به ازای هر تن تولید فولاد متغیر است.

بنابراین هزینه افت گرمای لازم برای فرآیند فولادسازی بیش از ۵۰ درصد هزینه آسترکاری دیرگداز پاتیل اهمیت دارد.

دیرگدازهای آلومینا بالا با محتوای کربن کمتر و یا بدون کربن به دلیل هدایت حرارتی پایینتر، امتیازات بهتری نسبت به دیرگدازهای با محتوی کربن بالا دارند و چنین جنبه هایی در ارزیابیهای اقتصادی طراحی آستر پاتیل بایستی مدنظر قرارگیرد.




**شکل۸- توسعه دمایی فولاد در پاتیل فولادسازی ۱۸۰ تنی با طراحیهای مختلف آستر دیرگداز: مقایسه آجردیرگداز منیزیوگرافیت با دیرگداز مونولیتیک آلومینا بالا**

جدول۲- داده های مربوط به برخی دیرگدازهای مورد استفاده در آستر پاتیل

| | آجرهای MgO-C | آجرهای AMC | | AM | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | آلومینای ذوبی قهوه‌ای | آلومینای سینتری (BSA ۹۶) | آجر دیرگداز | جرم ریختنی دیرگداز |
| درصد کربن (٪) | ۱۰-۱۵ | ۶-۸ | | - | - |
| هدایت حرارتی (W/m.K) | ۱۰ | ۶/۵ | ۶/۴ | ۳/۵ | ۳/۵ |
| دانسیته بالک ($g/cm^3$) | ۲/۹ | ۳/۲۵ | ۳/۰۸ | ۳-۳/۲ | ۲/۹-۳ |

## ۲-۲- آستری دیرگداز نازک با خواص مقاومت به سایش جهت افزایش ظرفیت پاتیل

برای پاتیل فولادسازی با ظرفیت ۲۰۰ تن مذاب فولاد، با کاهش ضخامت آستر دیرگداز تا ۱۰ mm میتوان ظرفیت آن را تا ۲/۵ تن اضافه کرد. به استثنای هزینه مواد ورودی، دیگر هزینه های فرآیند ثابت می ماند و لذا این تناژ اضافی می‌تواند بطور قابل ملاحظه‌ای خروجی اقتصادی فولادسازی را افزایش دهد.

بنابراین ضخامت آستر دیرگداز در بسیاری از کارخانه‌های فولادسازی اروپا کاهش یافته است. جدول۳ نمونه‌هایی از موارد با فرسایش شدید را ارائه کرده است که در آنها دیرگدازهای آلومینا- اسپینل با ضخامت ۱۴۰- ۱۱۰ mm در آسترهای تازه نصب شده بطور متوسط ۱۴۰- ۱۱۰ ذوب گرفته‌اند.

چنین افزایشی در ظرفیت پاتیل تاجایی امکان پذیر است که توان وزنی جرثقیل محدودیت ایجاد نماید. در اینگونه موارد، وزن آستر دیرگداز پاتیل نیز هدف گذاری می‌شود. دیرگدازهای آلومینا بالا برپایه اگریگیت های سینترشده به دلیل وجود تخلخل های بسته داخلی در اگریگیت های سینتر شده، معمولاً دارای چگالی بالک کمتر نسبت به دیرگدازهای آلومینا بالا برپایه اگریگیت‌های ذوبی هستند. مثالی از این موارد در جدول۲ آمده است.

## ۳- نتیجه گیری

مثال هایی از دیرگدازهای پیشرفته که در این مقاله مورد بحث قرار گرفت، ارتباط دیرگدازها با فولادسازی نوین را هم از نظر فنی و هم اقتصادی نشان داد. هنگام بررسی جنبه‌های اقتصادی مواد دیرگداز، بایستی علاوه بر هزینه‌های مستقیم مصرف دیرگداز، هزینه های مربوط به اپراتوری دیرگدازها نیز لحاظ گردند.

هزینه‌های مربوط به اپراتوری دیرگداز ورای هزینه خرید و نصب دیرگدازها، می تواند بدین شکل خلاصه شود: کاهش تولید به دلیل خارج از سرویس بودن پاتیل (آسترکاری مجدد، عدم اعتمادپذیری، تخریب های غیرمنتظره و یا حتی حوادث غیرمترقبه)، تأثیر بر کیفیت فولاد، هدررفت انرژی، افت بازدهی، مسایل زیست محیطی، ایمنی و سلامت تأثیر می‌گذارد.

تجربه‌ها نشان داده است که هزینه‌های مربوط به اپراتوری دیرگداز به همان اندازه اهمیت دارد که هزینه‌های مصرف دیرگداز مهم هستند و معمولاً تهیه دیرگدازهای ارزان قیمت و با کیفیت پایین با لحاظ کردن هزینه های اپراتوری، تبعات سنگین تری برای صنایع مصرف کننده به وجود می‌آورد. انعطاف پذیری لازم در فرآیند فولادسازی نوین نیازمند عملکرد مناسب مواد دیرگداز است.