

فصل اول

مقدمه

۱-۱) تاریخچه تولید آهن در ایران

سرآغاز زندگی اجتماعی و تمدن بشر، با شناخت و کاربرد فلزات همزمان بوده است. در تحقیق و تکوین توسعه حیرت‌انگیز صنعت و تکنولوژی امروزی، عناصر و مواد فلزی دخالت مستقیم داشته و دارند؛ در مورد آهن و اهمیت آن در زندگی روزمره بشر در مذاهب مختلف هم تأکید شده است، قرآن مجید نیز آیه‌ای به همین مضمون در سوره حدید، آیه (۲۵) دارد.

« ... وَ أَنْزَلْنَا الْحَدِيدَ فِيهِ بَأْسٌ شَدِيدٌ وَمَنَافِعُ لِلنَّاسِ »

ما نازل کردیم آهن را، همان آهنی که استحکام شدید دارد و برای بشر سودمند است .

علامت Fe و کلماتی مثل Ferrous از کلمه لاتین فروم Ferrum گرفته شده است. واژه فارسی آهن احتمالاً دارای چند ریشه لغوی است؛ این واژه ممکن است از ریشه (ai) واژه سانسکریت آیاس (Ayas) آمده باشد که واژه‌ی لاتین (Aes) به معنای مس نیز از آن مشتق شده است. برخی نیز واژه آهن را مشتق از واژه‌های آیزین (Aisen) آلمانی و آیرون (Iron) انگلیسی می‌دانند. باستان‌شناسی تاریخ قدیم نشان می‌دهد که اولین نشانه‌های استفاده از آهن متعلق به حدود ۴۰۰۰ سال قبل از میلاد یعنی زمان سومری‌ها و مصریان می‌باشد. در آن زمان ابزارهای کوچکی مانند سرنیزه و زیورآلات که از آهن شهاب‌سنگ‌ها به دست آمده بود، مورد استفاده قرار می‌گرفت. از آنجا که شهاب‌سنگ‌ها از آسمان بر روی زمین می‌افتادند، برخی زبان‌شناسان معتقدند که واژه‌ی انگلیسی Iron، از واژه‌ی Etruscan aisar به معنی خدایان گرفته شده است [۱].

با این که شناخت آهن در ایران باستان به هزاره چهارم پیش از میلاد می‌رسد، این فلز تا ۱۰۰۰ سال پیش از میلاد چندان مورد استفاده نبوده است. با روی آوردن آریائی‌ان به ایران در اوایل هزاره اول پیش از میلاد کاربرد آهن افزایش یافت. در حفاری‌ها و کاوش‌های باستان‌شناسان، کوره‌هایی ویژه ذوب آهن در "قره‌داغ" و نزدیکی تبریز یافت شده است. در دوران قاجار، امیرکبیر به استخراج معادن، ایجاد کارخانه‌های مختلف، استخدام استادان فنی خارجی و فرستادن صنعت کاران به روسیه، خرید کارخانه از کشورهای غربی و حمایت از محصولات داخلی توجه خاص داشت. او نخست به معادن پرداخت و در آن زمان اداره امور معادن را تاسیس کرد. ناپلئون به عنوان هدیه تاجگذاری ناصرالدین شاه، سه دستگاه کوره ذوب فلز به ایران فرستاد. این کوره‌ها نقش

مهمی در راه اندازی صنایع جدید داشت. نخستین کارخانه‌های ایران مانند چدن ریزی، فلزکاری و دیگر صنایع کوچک برای اولین بار در تاریخ کشور ایران در دوران صدارت امیرکبیر گشایش یافت [۲].

۱-۲) صنعت تولید آهن و فولاد

صنعت فولاد یکی از مهمترین و تأثیرگذارترین صنعت در رشد و توسعه صنعتی هر کشور محسوب می شود. اولین قدم در مسیر استقرار صنعت ذوب آهن در ایران در سال ۱۸۸۶ میلادی توسط حاج محمد حسن امین الضرب صورت گرفت که به علت وضعیت سیاسی آن روزگار موفق نگردید. در سال‌های ۱۳۰۵ تا ۱۳۳۸ نیز اقداماتی برای تاسیس ذوب آهن در ایران شد که همگی با شکست مواجه شدند؛ تا این که در سال ۱۳۴۴ یک موافقت‌نامه همکاری فنی-اقتصادی بین ایران و شوروی سابق در مورد تاسیس کارخانه ذوب آهن اصفهان امضاء شد. اولین شمش چدن این کارخانه در دی ماه ۱۳۵۱ تولید شد [۳].



شکل ۱-۱. کارخانه ذوب آهن اصفهان (واحد چدن ریزی).

برای آنکه به اهمیت صنعت تولید فولاد در دنیای امروزی پی برده شود، می توان به این نکته اشاره کرد که در واقع یکی از معیارهای صنعتی شدن هر کشور، وابسته به پیشرفت و توسعه این صنعت است؛ در کشورهای در حال توسعه، میزان مصرف فولاد به ازای هر نفر بین ۱۰۰ تا ۳۰۰ کیلوگرم است که بر اساس برنامه پنجم توسعه کشور لازم است میزان تولید از ۲۲/۵ میلیون تن به ۴۳ میلیون تن در سال برسد. در سال ۲۰۱۱ یک هزار و ۵۰۰ میلیون تن فولاد در دنیا تولید شده است، که در این رابطه کشورهای خاورمیانه به ویژه ایران همیشه با کسری تولید مواجه بوده‌اند. در ایران بین میزان تولید، مصرف و صادرات شکاف بزرگی وجود

دارد و باید جبران شود. ایران سالانه ۷/۵ الی ۸ میلیون تن فولاد در انواع شمش یا مواد خام وارد می کند که باید با افزایش تولید این میزان، واردات کاهش یابد [۴].

در روش سنتی تولید آهن (کوره بلند)، کک به عنوان عامل احیاکننده و گرمازا برای احیای اکسیدهای آهن و حذف قسمتی از ناخالصی های همراه آهن در سنگ آهن به کار می رود. یکی از عوامل پیشرفت و تکامل کوره بلند به این علت بوده است که زغال سنگ مرغوب کک ده در کشورهای پیشرفته صنعتی به وفور یافت می شده است و دانشمندان آن کشورها تولید آهن و فولاد را بر اساس این ماده اولیه بنا نهاده و آن را تکامل بخشیده اند. اما برخی معایب این روش نظیر نیاز به سرمایه گذاری اولیه بالا، سازگاری کم با محیط زیست، نیاز به کک، نیاز به فرایند گندله سازی و ذوب و ... منجر به گسترش فرایندهایی مانند کوره بلند کوچک^۱، فرایندهای احیای مستقیم^۲ و ... شده است که برخی از آنها صنعتی شده اند و برخی دیگر در مراحل مختلف صنعتی شدن قرار دارند.

در این میان روش های احیای مستقیم با توجه به مقرون به صرفه تر بودن (به لحاظ مواد اولیه و منبع انرژی ارزان تر، مصرف انرژی کمتر) و استفاده از معادن و ذخایر طبیعی و نیز کاهش آلودگی هوا (رفع چالش های زیست محیطی) بیش از بقیه کاربرد صنعتی یافته اند.



شکل ۱-۲. تصاویر راه اندازی نخستین کارخانه احیای مستقیم ۱/۵ میلیون تنی آهن اسفنجی در مجتمع فولاد مبارکه کشور (تیرماه سال جاری).

^۱ . Mini - Blast Furnase

^۲ . Direct Reduction Processes

روش‌های احیای مستقیم به دو دسته پایه گازی و پایه زغالی تقسیم‌بندی می‌شوند. در سه دهه اخیر تولید آهن اسفنجی که محصول احیای مستقیم می‌باشد، در جهان روندی روبه رشد داشته است؛ اما در سال‌های اخیر معایبی چون افزایش قیمت گاز طبیعی، محدودیت‌های دسترسی به منابع آن و... منجر به کاهش سرعت تولید آهن اسفنجی توسط روش پایه گازی نسبت به روش پایه زغالی شده است. غالب آهن اسفنجی تولیدی در ایران به روش احیای پایه گازی می‌باشد و از این جهت رتبه اول در جهان را دارد. اما با توجه به اینکه منابع زغال‌سنگ ایران غالباً از نوع کک نشو بوده و دارای منابع فراوان سنگ آهن است؛ توجه به فرایندهای احیای مستقیم بر پایه زغال‌سنگ با نگاهی علمی و در عین حال مرتبط با صنعت موجود، بدون شک نیاز کشور است که می‌تواند سرآغاز بومی‌سازی صنعت تولید آهن در کشور شود.

در تحقیقات دانشمندان در زمینه احیای اکسیدهای آهن توسط انواع زغال‌سنگ‌ها، تأثیر عوامل مختلفی مانند نوع اکسید آهن، نوع زغال‌سنگ، اندازه ذرات، نحوه و نسبت اختلاط مواد، دما، زمان و فشار و... بر فرایند احیا مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد فرار یکی از اجزای زغال‌سنگ است که به طور کلی سهم آن در فرایندهای احیای مستقیم ناچیز در نظر گرفته می‌شود و تاکنون تحقیقات جدی بر روی قابلیت‌های کاربردی آن در احیا صورت نگرفته است. اما مواد فرار زغال‌سنگ منبع قابل توجهی از گازهای احیاکننده هیدروژن و مونواکسید کربن می‌باشند؛ که با به کارگیری مؤثر آن‌ها در فرایند احیا، می‌توان شرایط استفاده از زغال‌سنگ‌های ارزان‌تر (حاوی مواد فرار بیشتر) و افزایش سرعت این فرایند را فراهم کرد. بدین ترتیب در این پژوهش، به بررسی فرایند احیای مستقیم اکسید آهن هماتیته توسط مواد فرار زغال‌سنگ کک نشو و بهبود سنتیک احیا توسط افزودن مواد کمکی پرداخته شده است.

با توجه به گزارش انجمن فولاد جهانی (World steel Association)، در حال حاضر ذخایر بسیاری از معادن سنگ آهن هماتیته و زغال‌سنگ کک‌نشو موجود بوده و استفاده از آنها در تولید آهن اسفنجی در حال حاضر انجام نمی‌گیرد. شرکت‌هایی با تحقیقات گسترده در حال انجام مراحل تحقیقاتی تولید آهن اسفنجی از مواد مذکور می‌باشند که در این زمینه، در مقیاس آزمایشگاهی به نتایج خوبی رسیده‌اند؛ که این مهم توجه ویژه به نتایج و دستاوردهای پژوهش فوق را نشان می‌دهد.

فصل دوم

مروری بر منابع

مروری بر منابع

هدف از احیای سنگ‌های آهن، حذف اکسیژن و ناخالصی‌های سنگ آهن در فرایند تولید آهن و فولاد است. در روش سنتی، احیای اکسیدهای آهن، ذوب آهن و تا اندازه‌ای حذف عناصر نامطلوب همراه آهن در کوره ی بلند و پالایش آهن خام (چدن) برای تولید فولاد، در کنوتور انجام می‌شود. اما در روش‌های احیای مستقیم نحوه تولید آهن خام یا آهن اسفنجی و نیز پالایش و موارد کاربرد آن متعدد است.

در روش سنتی تولید آهن خام در کوره ی بلند، احیای اکسیدهای آهن و عناصر همراه آهن را بوسیله ی کربن، احیای مستقیم می‌نامند. اما بطور کلی، احیای مستقیم سنگ‌های آهن به روش‌هایی اطلاق می‌شود که اکسیژن سنگ آهن در درجه حرارتی مناسب توسط گازهای حاصل از تجزیه حرارتی زغال یا گازهای تولیدی در اثر اکسایش جزئی گاز طبیعی حذف شده، اما تغییر شکلی در ظاهر سنگ آهن خرد شده یا گندله^۱ها در روند احیا بوجود نمی‌آید. اغلب به علت حذف اکسیژن اکسیدها در حالت جامد و ثابت ماندن شکل ظاهری بار جامد، آهن تولیدی به صورت اسفنجی در می‌آید و به این علت به آن آهن اسفنجی گویند.

ویژگی‌های آهن اسفنجی که در برخی از روش‌های احیای مستقیم تولید می‌شود، عبارتست از [۵]:

۱. تخلخل زیاد به علت حذف قسمت اعظم اکسیژن سنگ آهن

۲. ثابت ماندن شکل ظاهری گندله یا سنگ آهن خرد شده

۳. وزن مخصوص ظاهری کم و سطح ویژه زیاد

۴. عدم احیای اکسیدهای غیر آهنی و همچنین ناخالصی‌های سنگ و باقی ماندن آن‌ها در آهن اسفنجی

امروزه روش‌های احیای مستقیم، معنای گسترده‌تری پیدا کرده است. اگر احیا، ذوب یا پالایش آهن خام در حالت پلاسما توسط کربن یا گازهای حاصل از زغال و یا گازهای طبیعی انجام شود نیز جزو روش‌های احیای مستقیم به شمار می‌آیند.

^۱. Pellets

در بعضی از روش‌های احیای مستقیم مقداری کربن بین ۰/۵ تا ۵/۵ درصد بصورت دوده یا سمانتیت^۱ در سطح آهن اسفنجی تشکیل می‌شود.

در آهن اسفنجی عواملی همچون درجه‌ی فلزی و درجه‌ی احیا و درصد کربن موجود، تعیین‌کننده مرغوبیت آن می‌باشند. در روش‌های احیای مستقیم (DRI)^۲، اکسید آهن در حالت جامد و زیر نقطه‌ی ذوب آهن خالص، با استفاده از عامل احیای گازی و یا کربن جامد احیا می‌گردد. روش‌های احیای مستقیم در مقایسه با کوره‌ی بلند از مزایای زیر برخوردار هستند [۶]:

۱. سازگاری بیشتر با محیط زیست

۲. عدم نیاز به سرمایه‌گذاری بالا

۳. ارزان‌تر بودن منبع انرژی

۴. عدم نیاز به کک و تأسیسات کک‌سازی

با توجه به توسعه کوره‌های قوس الکتریکی در مقایسه با کوره‌های بلند و تقاضای روز افزون ماده اولیه DRI^۲ در آن واحدها، توجه به روش‌های احیای مستقیم افزایش یافته است. البته باید به خاطر داشت که به دلیل محدودیت‌های سنتیکی فرایند احیای مستقیم، ظرفیت تولید کارخانه‌های احیای مستقیم در حال حاضر بسیار پایین‌تر از روش کوره بلند است.

روش‌های احیای مستقیم به دو دسته‌ی کلی احیای پایه‌گازی^۳ و پایه‌زغالی^۴ تقسیم‌بندی می‌شوند. در روش‌های احیای پایه‌گازی از گاز متان و گازهای حاصل از شکست آن به عنوان عامل احیاکننده استفاده می‌گردد و مهم‌ترین روش‌های صنعتی آن عبارتند از میدرکس و اچ. و آی. ال که سهم روش میدرکس در تولید آهن اسفنجی پایه‌گازی در دنیا در سال ۲۰۰۹ میلادی تقریباً ۸۳ درصد بوده است [۷]. این روش‌ها کم‌ترین میزان آلاینده‌گی زیست محیطی را دارند، اما نسبت به روش‌های پایه‌زغالی به سرمایه‌گذاری اولیه بالاتری نیاز دارند.

^۱. Cementite

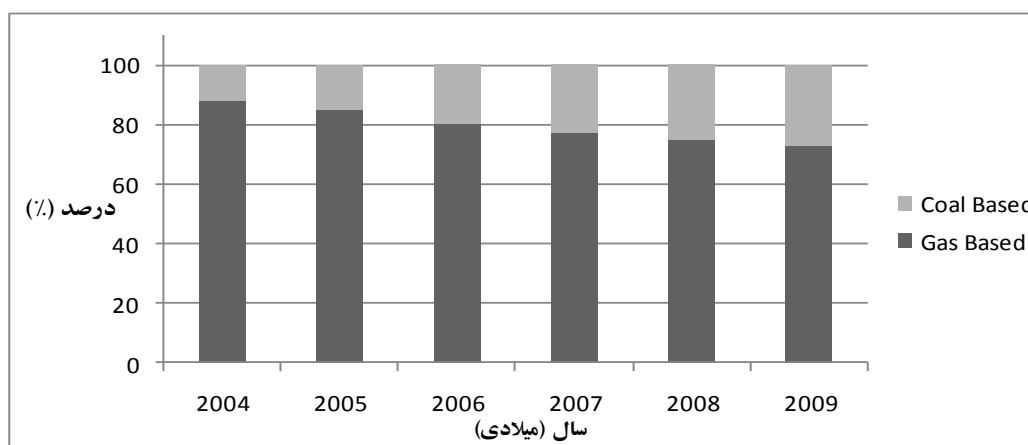
^۲. Direct Reduction of Iron

^۳. Gas-based Direct Reduction

^۴. Coal-based Direct Reduction

در روش‌های احیای پایه زغالی می‌توان از زغال‌سنگ به عنوان عامل احیاکننده استفاده کرد. روش‌های ابداع شده بر اساس کاربرد زغال‌سنگ‌های نامرغوب در سطح جهان چندان مورد بهره‌برداری صنعتی قرار نگرفته‌اند؛ اما مزیت‌های ویژه‌ی این روش‌ها از جمله تنوع ماده اولیه قابل استفاده در آن‌ها، هزینه‌ی سرمایه‌گذاری کم، مصرف انرژی پایین و ... منجر به توسعه روز افزون این روش‌ها شده است.

در میان کشورهای دنیا، در سال ۲۰۰۹ هندوستان با تولید ۲۲ میلیون تن آهن اسفنجی مقام نخست تولید DRI را به خود اختصاص داده، که به طور کامل به روش پایه زغال تولید شده است؛ و ایران نیز با تولید ۸/۲ میلیون تن آهن اسفنجی در رتبه‌ی دوم قرار گرفت [۷]. مقایسه روند تولید آهن اسفنجی توسط روش‌های پایه گازی و پایه زغالی طی سال‌های ۲۰۰۴ تا ۲۰۰۹ میلادی در شکل ۲-۱ نشان داده شده است. این آمار نشان می‌دهد که فرایند احیا بر پایه زغال نسبت به فرایند تولید آهن اسفنجی بر پایه گاز افزایش تولید داشته و روز به روز شناخت اهمیت این فرایند در دنیا بیشتر شده است. براساس بررسی‌های صورت گرفته، هندوستان بزرگترین تولیدکننده آهن اسفنجی در دنیا، در سال ۲۰۱۰ از مجموع تولید ۷۰/۴ میلیون تن آهن اسفنجی دنیا، حدود ۲۳/۴ میلیون تن (در حدود ۳۳ درصد از کل تولیدات آهن اسفنجی دنیا) را به خود اختصاص داده است؛ و ایران با تولید حدود ۹/۵ میلیون تن در سال و مکزیک با ۷ درصد کل تولید آهن اسفنجی دنیا در جایگاه‌های بعدی قرار دارند [۸].



شکل ۲-۱. مقایسه روند تولید آهن اسفنجی توسط روش‌های پایه گازی و پایه زغال طی سال‌های ۲۰۰۴ تا ۲۰۰۹ میلادی [۸].

وجود منابع غنی گاز طبیعی، معادن نسبتاً مناسب سنگ‌آهن و زغال‌سنگ در ایران، دلایل اصلی استقبال از فرایندهای احیای مستقیم در ایران می‌باشد، با روند رو به رشد تولید و مصرف فولاد در جهان و نیاز بیشتر به قراضه و افزایش قیمت آن و از

طرفی گرایش به تولید فولادهای مرغوب‌تر و محدودیت‌های موجود در شارژ چدن خام در کوره‌های فولاد سازی تقاضا برای محصولات احیای مستقیم با توجه به ویژگی‌های برجسته آهن اسفنجی رو به افزایش است.

۱-۲) تحلیل کلی روش‌های احیای مستقیم اکسیدهای آهن

برای شروع، فرایندهای اصلی احیای مستقیم را به دو دسته‌ی کلی زیر تقسیم‌بندی می‌کنیم:

۱. فرایندهای احیای مستقیم به وسیله‌ی گاز مانند روش‌های میدرکس و پوروفر و قائم و اچ. وای. ال. و... .

۲. فرایندهای احیای مستقیم به وسیله‌ی کربن جامد مانند روش‌های احیا با کربن در کوره‌های موفل و... .

فرایند احیای اکسید آهن، توسط هر دو احیاکننده جامد و گازی (کربن جامد و گازهای H_2 و CO) اتفاق می‌افتد [۹].

همواره واکنش جامد - جامد به دو دلیل از واکنش گاز - جامد کندتر است:

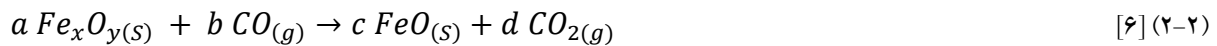
۱. سطح تماس جامد - جامد محدود است، در حالی که وقتی جامد با گاز واکنش می‌دهد، گاز به طور کامل ذرات جامد را احاطه می‌کند.

۲. نفوذ از حالت جامد خیلی کندتر از انتقال جرم و نفوذ در گازها می‌باشد.

واکنش‌های احیا بسیار پیچیده‌اند، چون سه نوع متفاوت از اکسیدهای آهن وجود دارد، احیای همه این اکسیدها طی واکنش‌هایی از نوع جامد - گاز اتفاق می‌افتد. باید توجه داشت که فرایندهای احیای مستقیم (DR)^۱ حالت جامد، برای جلوگیری از تشکیل هرگونه فاز نیمه جامد در یک بازه دمایی کوچک بین ۹۰۰ تا ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد انجام می‌شود [۶]. احیای اکسیدهای آهن به طور کلی در دو مرحله اتفاق می‌افتد:



^۱ Direct Reduction



تخلخل اکسیدهای آهن یکی از مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار بر قابلیت احیا است، احیای کانسنگ‌های چگال نشان می‌دهد که هماتیت در هسته و لایه‌های بعدی به ترتیب مگنتیت و وستیت را تشکیل می‌دهند، و لایه‌ی آخر آهن فلزی می‌باشد. واکنش‌های ممکن در یک سیستم احیای مستقیم به طور کلی مجموعه پیچیده‌ای از واکنش‌های صورت گرفته به طور همزمان است؛ این بدین معناست که بسته به ایجاد شرایط مناسب برای انجام واکنش‌های متفاوت در سیستم احیا، گاهی چندین واکنش به طور همزمان سیستم احیا را تحت تأثیر خود قرار می‌دهند. در جدول (۱-۲) این واکنش‌ها به همراه گرمای واکنش و انرژی آزاد گیبس آن‌ها در دماهای ۱۰۰۰ °K و ۱۴۰۰ °K آورده شده است [۱۰]. برای احیا از طریق این سیستم تحلیلی به گازهای احیا کننده هیدروژن و مونوکسید کربن نیازمند هستیم، که این گازها از طریق فصل مشترک اکسیدها به لایه‌های داخلی نفوذ کرده و محصولات گازی مانند H_2O و CO_2 نیز در جهت عکس نفوذ عوامل احیا کننده از سیستم خارج می‌شوند [۶].

جدول ۱-۲. واکنش‌های احیای اکسیدهای آهن [۱۰].

شماره	واکنش‌ها	ΔH° (KJ/mol) [C or H ₂]		ΔG° (KJ/mol) [C or H ₂]	
		1000k	1400 k	1000 k	1400 k
1	$C + CO_2 = 2CO$	+170/62	+166/31	-5/31	-75/02
2	$C + O_2 = CO_2$	-394/63	-395/43	-395/85	-
3	$C + 0.5O_2 = CO$	-112/01	-114/56	-200/58	-235/60
4	$C + H_2O = CO + H_2$	+135/73	+135/59	-7/99	-65/56
5	$3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2$	-47/07	-48/66	-95/27	-113/72
6	$Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$	+15/69	+17/87	-1/76	-9/54
7	$FeO + CO = Fe + CO_2$	-19/87	-17/70	+3/68	+12/64
8	$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$	-14/99	-13/22	-	-
9	$FeO + C = Fe + CO$	+150/75	+148/62	-1/63	-62/38
10	$3Fe_2O_3 + H_2 = 2Fe_3O_4 + H_2O$	-12/18	-17/74	-92/59	-123/18
11	$Fe_3O_4 + H_2 = 3FeO + H_2O$	+50/58	+48/79	+0/92	+19/00
12	$FeO + H_2 = Fe + H_2O$	+15/02	+13/22	+6/36	+3/18
13	$Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O$	+19/92	+17/69	-	-

۲-۱-۱) احیای مستقیم اکسیدهای آهن بر پایه گاز

احیای اکسیدهای آهن بر پایه‌ی گازی را در دو نوع بیان می‌کنیم که یکی مربوط به اکسیدهای آهن متراکم و دیگری مربوط به اکسیدهای آهن متخلخل است [۶].

با افزایش درصد تخلخل در کانسنگ آهن، احیا در زمان کم‌تر و با سرعت بیش‌تری انجام می‌گیرد. خرد کردن، دانه‌بندی و حذف نرمه‌ها از کانسنگ، راه‌های مفیدی برای بهبود فرایند احیا می‌باشند.

در اکسیدهای آهن متراکم و چگال از لحاظ ترمودینامیکی، هیدروژن خیلی آسان‌تر از مونوکسید کربن اکسید آهن را احیا می‌کند. انرژی آزاد در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد برای احیای اکسید آهن (هماتیت Fe_2O_3) توسط گاز هیدروژن $\Delta G^\circ = -152/62 \frac{kJ}{mol}$ و برای احیا توسط گاز مونوکسید کربن $\Delta G^\circ = -129/70 \frac{kJ}{mol}$ است. اما باید به این نکته توجه داشت که نرخ احیا و واکنش کلی بستگی به سطح فعال اکسید و ضریب نفوذ گاز احیا کننده دارد [۱۱].



۲-۱-۲) احیای مستقیم اکسیدهای آهن بر پایه زغال

فرایندهای احیای مستقیم با گاز طبیعی به علت افزایش قیمت گاز لازم، نسبت به سال‌های گذشته با شکست مواجه شده‌اند. افزایش قیمت گاز طبیعی این فرصت را بوجود آورده تا فرایندهای نوینی ابداع گردند؛ و اکنون بیشترین تلاش‌ها برای توسعه روش‌های تولید آهن اسفنجی با استفاده از زغال‌سنگ بعنوان منبع تولید عوامل احیاکننده بجای روش‌های احیای مستقیم با گاز طبیعی متمرکز شده است. مسائلی که باعث گرایش محققین و شرکت‌ها به این روش‌ها گردیده اند به ترتیب زیر می‌باشد [۵ و ۶]:

۱. **کاهش هزینه‌های سرمایه‌گذاری:** هزینه‌های عمده تجهیزات روش سنتی تولید آهن خام بسیار بالا است. با استفاده مستقیم از زغال سنگ در فرایندهای نوین، امکان صرف‌جویی در هزینه‌های کوره‌های کک‌سازی فراهم می‌آید و در بعضی حالات با استفاده از سنگ آهن دانه‌بندی شده، بطور مستقیم هزینه‌های کلوخه‌سازی حذف می‌گردد.

۲. حجم کمتر عملیات: کاهش هزینه‌های عمده، امکان اقتصادی بودن حجم عملیات را فراهم می‌سازد.

۳. افزایش قابلیت انعطاف واحدهای کوچکتر به دلیل توانایی استفاده از زغال سنگ کک نشو و ...

۴. برتری از نظر کاهش آلودگی محیط زیست

اگر از مواد کربنی زغال، زغال‌سنگ، زغال‌سنگ گازی شده و یا کک به عنوان سوخت و عامل کربنی احیاکننده برای تولید آهن اسفنجی استفاده شوند، نام آن فرایند احیای مستقیم بر پایه ی زغال نامیده می‌شود [۱۲].

در حین احیای مستقیم اکسیدهای آهن توسط زغال‌سنگ؛ به طور کلی واکنش‌های زیر به وقوع می‌پیوندد:

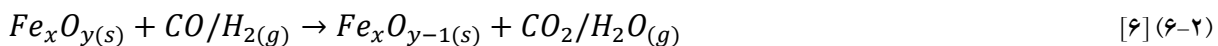
۱. شکسته شدن هیدروکربن‌های موجود در زغال‌سنگ و خروج مواد فرار.

۲. تبدیل هیدروکربن‌های سنگین‌تر به هیدروکربن‌های سبک‌تر و آزاد شدن گازهای احیاکننده H_2 و CO

۳. احیای مستقیم اکسیدهای آهن توسط کربن زغال‌سنگ.



۴. احیا اکسیدهای آهن توسط فاز گازی واسطه



۵. تبدیل کربن به گاز احیاکننده به وسیله دی‌اکسید کربن و بخار آب تولید شده



بنابراین گازهای H_2 و CO دوباره تولید می‌شوند و به عنوان عوامل احیاکننده برای احیای اکسیدهای آهن به نقش خود عمل می‌کنند.

۲-۲) بررسی ترمودینامیکی فرایند احیای مستقیم

مبادلات حرارتی واکنشها در شرایط تعادل^۱ بر اساس اصول و توابع ترمودینامیکی استوار هستند و واکنش های متالورژیکی اکثراً در دماهای بالا انجام می شوند. در این بخش به طور خلاصه به ترمودینامیک فرایند احیا اشاره خواهد شد.

۲-۲-۱) بررسی احیای اکسیدهای آهن از دید ترمودینامیکی

از میان ترکیبات آهن در طبیعت، سنگ‌های اکسیدی از مهم‌ترین آن‌ها هستند. سنگ‌های آهن در طبیعت به ندرت خالص می‌باشند. آن‌ها اغلب حاوی پسکانه‌های^۲ اسیدی و یا بازی هستند. وجود چنین ناخالصی‌هایی شرایط احیای سنگ‌های آهن را تغییر می‌دهد [۱۳]. مثلاً اگر احیای هماتیت به ماگنتیت طبق واکنش زیر مورد تجزیه و تحلیل قرار گیرد، و بر اساس آن تحلیل، امکان انجام این واکنش، میزان حرارت مبادله شده اکسیدکربن لازم و دیگر موارد محاسبه شوند؛ نتایج حاصل از دید ترمودینامیکی در صورتی می‌تواند صحیح باشد که میزان فعالیت هماتیت و ماگنتیت معلوم باشد [۵].



هرگاه قسمتی از هماتیت و یا ماگنتیت با سیلیس یا آهک همراه و به صورت ترکیباتی نظیر $(CaO \cdot 3Fe_2O_3)$ و $(CaO \cdot Fe_2O_3)$ و $(SiO_2 \cdot 3Fe_2O_3)$ و $(SiO_2 \cdot Fe_2O_3)$ باشد، وجود این مواد در فعالیت اکسیدها اثر گذاشته و سبب تغییر شرایط احیای آن‌ها نسبت به حالت خالص می‌شوند.

بررسی ترمودینامیکی واکنش‌ها در چنین حالتی، در صورتی امکان دارد که فعالیت سازنده‌ها و فراورده‌های واکنش در دمای مورد نظر معین باشد؛ زیرا با کوچکترین تغییری در خواص فیزیکی - شیمیایی کانه‌ها، فعالیت سازنده‌های سنگ آهن نیز تغییر می‌کند.

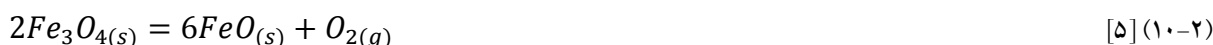
^۱ شرایط تعادلی در صورتی برقرار می‌شود که هیچگونه تغییر و تحول ماکروسکوپی در سیستم بوجود نیاید.

^۲ Gangue

با توجه به اینکه اکسیدهای آهن به صورت ترکیبات متفاوت و در فازهای مختلف پایدار می‌باشند. عوامل احیا کننده در فرایندهای متالورژیکی از جمله کربن، مونوکسید کربن، هیدروژن و غیره می‌توانند در پایداری آهن و اکسیدهای آن اثر بگذارند و باعث اکسایش یا احیای آن‌ها و یا باعث تولید محصولات دیگر بشوند [۱۰].

۲-۲-۲) سیستم آهن - اکسیژن

تولید آهن از طریق احیای هماتیت، ماگنتیت و وستیت می‌تواند به روش‌های مختلفی انجام شود. اما اساس کلیه‌ی این روش‌ها، حذف اکسیژن در تعادل با آهن و اکسیدهای آن است. فشار جزئی اکسیژن در تعادل با اکسیدهای مختلف آهن از طریق توابع ترمودینامیکی واکنش‌های (۹-۲) تا (۱۱-۲) تعیین می‌شود [۵].



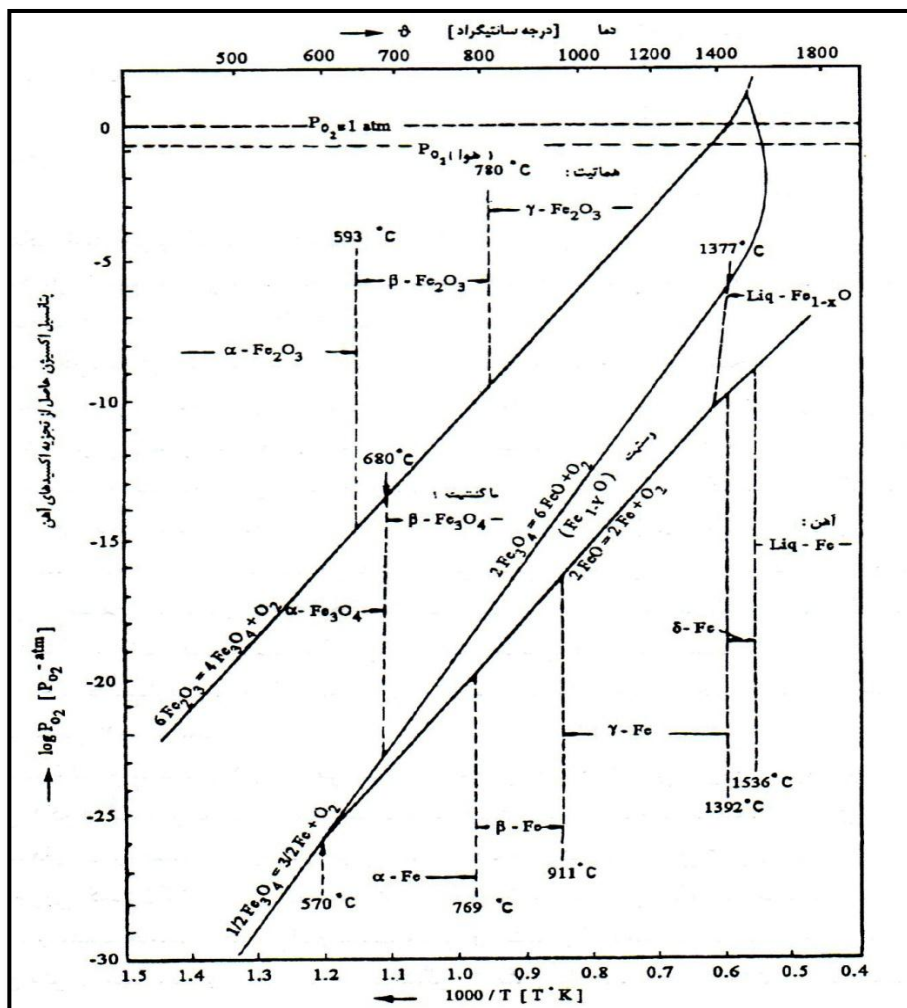
وستیت در دمای کمتر از ۵۷۰ درجه سانتیگراد پایدار نیست و طبق واکنش (۱۲-۲) به آهن و ماگنتیت تجزیه می‌شود.



و ماگنتیت در دمای کمتر از ۵۷۰ درجه سانتیگراد می‌تواند مستقیماً احیا شود. در این حالت فشار جزئی اکسیژن تعادلی بر اساس واکنش (۱۳-۲) تعیین می‌شود.



وابستگی فشار جزئی اکسیژن واکنش‌های (۹-۲) تا (۱۳-۲) در شکل (۲-۲) نشان داده شده است. در این شکل، دمای تغییر فاز آهن و اکسیدهای آن به صورت خط چین مشخص شده است.

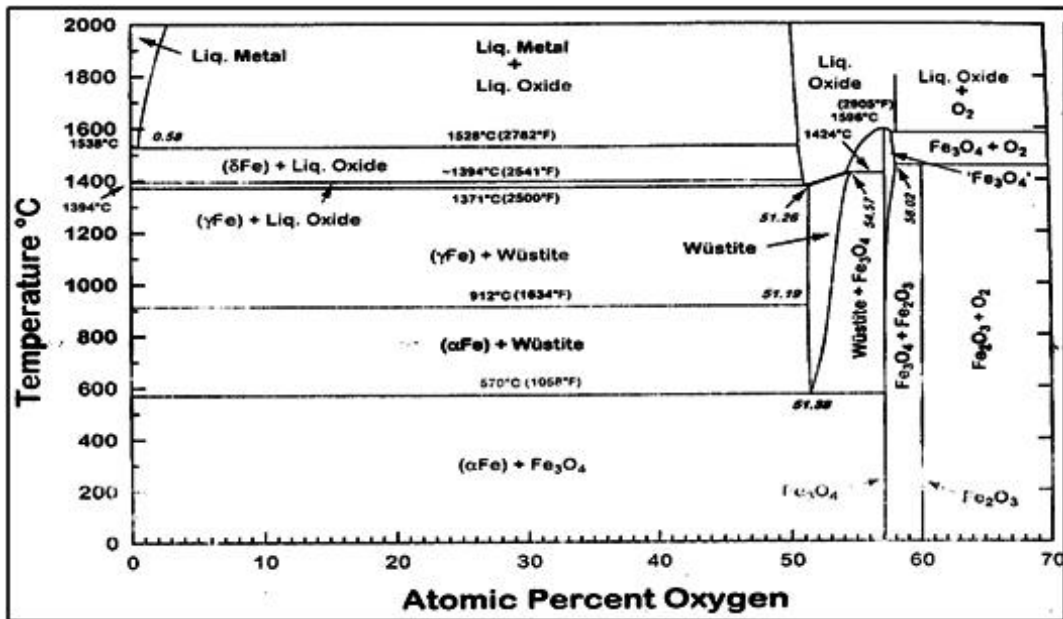


شکل ۲-۲. وابستگی فشار جزئی اکسیژن در تعادل با آهن و اکسیدهای آن به دما [۵].

۱-۲-۲-۲) دیاگرام فازی سیستم آهن - اکسیژن

دیاگرام سیستم آهن - اکسیژن در شکل (۲-۳) نشان داده شده است [۱۳].

- در دمای اتاق آهن به صورت آهن (α) با ساختار BCC وجود دارد.
- در دمای ۹۱۲ درجه سانتیگراد استحاله‌ی آهن (α) به آهن (γ) با ساختار FCC انجام می‌شود.
- در دمای ۱۳۹۴ درجه سانتیگراد آهن (δ) با ساختار BCC محصول استحاله است.
- و آهن خالص نیز در دمای ۱۵۳۸ درجه سانتیگراد ذوب می‌شود.



شکل ۲-۳. دیاگرام فازی سیستم آهن - اکسیژن [۱۳].

در دیاگرام فازی آهن - اکسیژن سه نوع اکسید آهن جامد وجود دارد. هماتیت که مهم‌ترین ترکیب معدنی از آهن است. وستیت (Fe_xO) که در فرایند احیای مستقیم به عنوان محصول احیای میانی اهمیت دارد، که x در فرمول وستیت متغیر است و برای سهولت محاسبات آن را برابر عدد یک قرار می‌دهند. نوع دیگر اکسید آهن، مگنتیت (Fe_3O_4) می‌باشد. کانسنگ مگنتیت نسبتاً به صورت خالص می‌باشد اما مجموعه‌ای از عناصر مانند: V, Cr, Ni, Al, Mg, Ti و یا Mn را به عنوان یک ساختار کریستالی شامل می‌شود [۶].

۲-۳-۳) حرارت و گاز احیاکننده لازم برای احیای اکسیدهای آهن

برای احیای اکسیدهای آهن باید نخست دمای مواد شرکت‌کننده در واکنش به نحوی به درجه حرارت انجام واکنش رسانده شوند؛ در نتیجه مقداری حرارت لازم است. در فرایندهای احیا، واکنش‌های متعددی به موازات یکدیگر یا پشت سرهم انجام می‌گیرند. برخی از این واکنش‌ها گرماگیر و برخی گرمازا هستند. ملاحظات حرارتی در عملکرد احیا به نوع عامل احیاکننده بستگی دارد. مثلاً احیای وستیت به آهن توسط مونوکسید کربن گرمازا، ولی با هیدروژن گرماگیر است.

برای احیای اکسیدهای آهن، جهت انجام عملکردهای زیر حرارت و انرژی لازم است:

- حذف رطوبت
- تجزیه ی کربنات ها و سولفات ها
- گرم کردن عوامل واکنش دهنده تا درجه حرارت احیا
- تأمین حرارت لازم برای تحولات فیزیکی گرماگیر و واکنش های گرماگیر
- جبران تلفات حرارتی بر اثر انتقال حرارت از کوره به خارج و ...

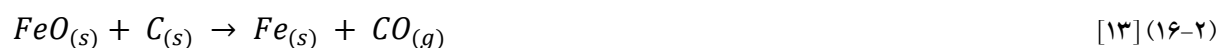
تأمین حرارت مورد نیاز برای انجام واکنش های احیای اکسیدهای آهن لازم است اما کافی نیست، زیرا روند احیا نیازمند مقداری عوامل احیاکننده نیز می باشد.

در برخی از روش های احیای مستقیم، برای حذف اکسیژن هماتیت و یا مگنتیت تا مرحله ی آهن یا تشکیل وستیت، از کربن استفاده می شود. در برخی دیگر هیدروژن، مونوکسید کربن و یا مخلوطی از این دو گاز برای احیا مصرف می شوند .

۲-۲-۳-۱) احیای اکسیدهای آهن توسط کربن و گاز مونوکسید کربن (واکنش بودوارد)

توسط تماس مستقیم ذرات کربن با ذرات اکسید آهن، به دلیل اینکه سرعت انجام واکنش های جامد - جامد کند هستند، فقط مقدار ناچیز از احیا اتفاق خواهد افتاد.

سه مرحله واکنش برای کربن جامد در فرایند احیای مستقیم وجود دارد [۱۳].



فرایند احیا در حقیقت از طریق گاز واسطه مونوکسید کربن اتفاق می‌افتد. اکسیدهای آهن توسط مونوکسید کربن بر طبق واکنش‌های (۱۷-۲) تا (۱۹-۲) احیا می‌شوند. سپس دی‌اکسید کربن تولید شده با کربن واکنش داده و گاز احیاکننده مونوکسید کربن تولید می‌شود، که واکنش (۲۰-۲) به واکنش بودوارد معروف است.



گاز مونوکسید کربن دوباره بر طبق واکنش‌های (۱۷-۲) و (۱۹-۲) در فرایند احیا شرکت می‌کند و با توجه به اینکه این واکنش‌ها از نوع واکنش‌های جامد-گاز می‌باشند، سریع تر رخ می‌دهند.

در دمای بالای ۵۷۰ درجه سانتیگراد، اکسیدهای آهن توسط گاز مونوکسید کربن با توجه به واکنش‌های (۱۷-۲) و (۱۹-۲) احیا می‌شوند که برای هر یک از این واکنش‌ها رابطه انرژی آزاد گیبس (۲۱-۲) برقرار است [۶].

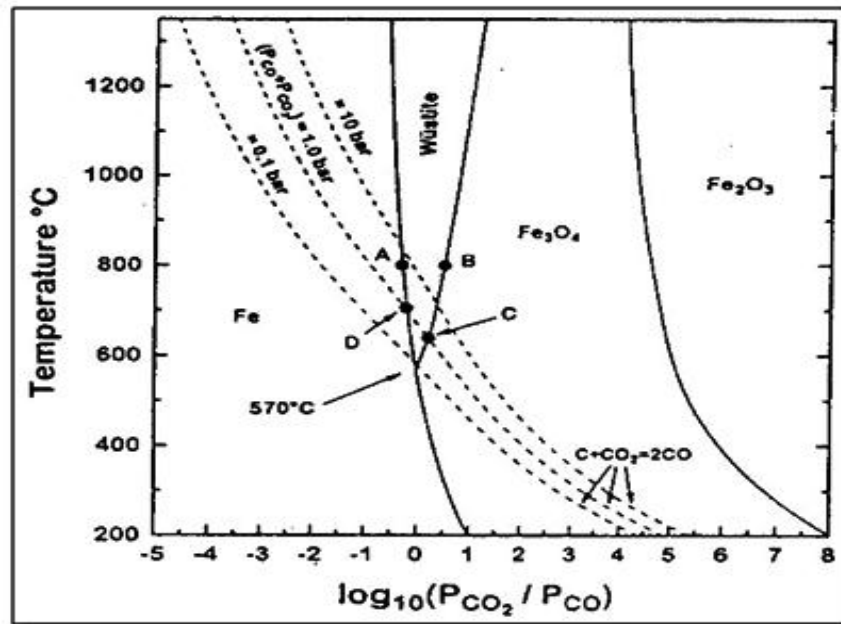
$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K) = -RT \ln\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right)_{eq} \quad [6] (21-2)$$

در رابطه (۲۱-۲)، ثابت تعادل $\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right)_{eq}$ عبارت است از نسبت فشارهای جزئی گازهایی که در واکنش در حال تعادل هستند. با محاسبه ΔG° برای هر واکنش در دماهای مختلف، دیاگرام پایداری فازهای مختلف را می‌توان رسم کرد. شکل (۴-۲) دیاگرام پایداری فازهای آهن-اکسیژن براساس نسبت تعادلی $\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right)$ برحسب دما را نشان می‌دهد [۶]. در این نمودار نواحی که فازها در آن پایدار هستند، نشان داده شده است.

ثابت تعادل واکنش بودوارد عبارت است از:

$$K = \left[\frac{PCO_2}{PCO}\right] \quad [6] (22-2)$$

با توجه به شکل (۴-۲) در $P_{CO_2} + P_{CO} = 1 \text{ bar}$ ، مگنتیت به وستیت تنها در دماهای بالاتر از ۶۳۶ درجه سانتیگراد (نقطه C) و وستیت به آهن فلزی در دماهای بالاتر از ۷۰۰ درجه سانتیگراد (نقطه D) احیا می‌شود. باید توجه داشت که در دماهای پایین‌تر از ۷۰۰ درجه سانتیگراد نسبت $\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$ به سرعت افزایش می‌یابد [۶].



شکل ۴-۲. دیاگرام پایداری فازهای آهن-اکسیژن بر اساس نسبت تعادلی $\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right)$ بر حسب دما [۶].

۲-۳-۲-۲) احیای اکسیدهای آهن توسط هیدروژن

احیا توسط هیدروژن نیز در سه مرحله اتفاق می‌افتد [۱۳]:

