



دانشگاه فردوسی مشهد

دانشکده مهندسی

گروه مواد و متالورژی

پایان نامه کارشناسی ارشد

بررسی تأثیر مواد فرار زغال سنگ بر احیای مستقیم سنگ آهن بر پایه

زغال سنگ

ارائه شده جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد در رشته مهندسی مواد گرایش شناسایی و انتخاب مواد مهندسی

منصور زارع

اساتید راهنما:

دکتر جلیل وحدتی خاکی - دکتر احد ضابط

فروردین ماه ۱۳۹۱



تقدیم به پدر عزیز و مادر مهربانم

پاسکزاری:

بدین وسیله وظیفه خودی دانم که از راهبانی های اساتید گرانقدر آقایان دکتر جلیل وحدتی خاکی و دکتر احد ضابط  
نهایت تشکر و قدردانی را به عمل آورم. همچنین از زحمات و پیکیری های مستمر و دلسوزانه آقای مهندس محمد حسین  
همتی پاسکزارم. از مسئولین و زحمکشانشان آزمایشگاه های گروه مهندسی مواد آقایان صادقی، فریدونی، ایمنی  
(آزمایشگاه های ریخته گری، عملیات حرارتی و متالوگرافی) که در این مدت زحمات ایجاب را متحمل شده اند نیز  
قدردانی ویژه به عمل می آورم.

## چکیده

امکان بهره‌گیری از مواد فرار حاصل از زغال‌سنگ در احیای مستقیم، جهت‌گیری آینده فرایندهای پیش‌تاز در احیا را تحت تأثیر قرار داده است. در این پژوهش، با طراحی یک سیستم چندلایه‌ای متشکل از پودرهای زغال‌سنگ با محتوای بالای مواد فرار، آلومینا و هماتیت خالص، امکان احیای هماتیت در لایه بالا به کمک مواد فرار حاصل از زغال‌سنگ در لایه پایین بررسی گردید. گرمایش نمونه‌ها به دو بخش غیر هم‌دما تا دماهای ۷۰۰، ۸۰۰ و ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت گرمایش ۱۲ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه و نگهداری هم‌دما در این دماها درون کوره موفلی انجام گرفت و تغییرات همزمان میزان احیا و خروج مواد فرار در این شرایط بررسی گردید.

پس از اطمینان به کارایی سیستم ارائه شده، اثر پارامترهایی نظیر دمای احیا، زمان احیا، مقدار زغال-سنگ و ضخامت لایه میانی آلومینا بر میزان احیای هماتیت در ناحیه گرمادهی هم‌دما مورد بررسی قرار گرفت. برای نیل به این هدف با حداقل آزمایشات ممکن، آزمایشات به کمک روش طراحی مرکب مرکزی (CCD) به عنوان یکی از شناخته شده ترین روش‌های طراحی آزمایشات پایه ریزی شد و از نتایج آن‌ها برای مدل کردن فرایند به روش روبه پاسخ (RSM) استفاده گردید. به کمک رویکرد آماری آنالیز واریانس (ANOVA)، ابتدا اعتبار مدل مربوطه در محدوده در نظر گرفته شده برای متغیرهای فرایند بررسی شد، سپس میزان اهمیت هر متغیر و همچنین اثر متقابل آن‌ها بر میزان احیا و مقدار مواد فرار خروجی از زغال-سنگ مشخص گردید و در آخر روابطی برای اندازه‌گیری درصد احیا و درصد خروج مواد فرار در ناحیه هم‌دما و در محدوده در نظر گرفته شده برای متغیرهای فرایند ارائه شد. کارایی مدل ارائه شده با انجام آزمایشاتی برای تأیید نتایج پیشنهادی مدل‌ها آزموده شد. نتایج، کارایی بالای مدل روبه پاسخ در پیش‌بینی میزان احیا در تمام محدوده مورد بررسی را تأیید کرد.

به منظور بررسی فازشناختی روند احیای هماتیت در درصد‌های مختلف احیای اکسیدهای آهن، از آنالیز پراش اشعه X استفاده شد. مورفولوژی نمونه‌های احیا شده جزئی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی

(SEM) بررسی و تأیید مشاهدات به روش طیف سنجی انرژی (EDS) انجام گرفت. نتایج آنالیزهای اشعه X نشان داد احیای هماتیت خالص اولیه به آهن فلزی از طریق سازوکار سه مرحله ای با عبور از مگنتیت و ووستیت انجام می شود. بررسی های مورفولوژیکی، احیای توپوشیمیایی اکسیدهای آهن را هم در مقیاس میکروسکوپی و هم در مقیاس ماکروسکوپی نشان دادند.

**کلید واژه ها:** احیای مستقیم، مواد فرار زغال سنگ، روش رویه پاسخ، احیای چندلایه ای

## فهرست مطالب

مقدمه .....	۱
۱- مروری بر منابع .....	۵
۱-۱- احیای مستقیم .....	۵
۱-۲- سازوکارهای کنترل کننده‌ی سرعت در فرایند احیا .....	۶
۱-۲-۱- انتقال حرارت .....	۷
۱-۲-۲- جوانه‌زنی .....	۸
۱-۲-۳- سینتیک شیمیایی .....	۹
۱-۲-۴- انتقال جرم .....	۱۴
۱-۳- شناخت زغال سنگ .....	۱۵
۱-۳-۱- طبقه بندی زغال سنگ .....	۱۶
۱-۳-۲- ترکیب زغال سنگ .....	۱۷
۱-۳-۳- مواد فرار زغال سنگ .....	۱۸
۱-۳-۴- سینتیک فرار زدایی از زغال سنگ .....	۲۱
۱-۴- نقش مواد فرار در احیای اکسیدهای آهن .....	۲۲
۱-۴-۱- امکان سنجی احیای اکسیدهای آهن توسط مواد فرار زغال سنگ .....	۲۲
۱-۴-۲- سینتیک احیا توسط مواد فرار .....	۲۴
۱-۴-۳- واکنش‌های فصل مشترکی گاز/اکسید جامد .....	۲۵
۱-۵- طراحی آزمایشات در احیای مستقیم اکسیدهای آهن .....	۲۷
۲- مواد و روش‌ها .....	۳۰
۱-۲- مواد آزمایش و ترکیب شیمیایی .....	۳۰

۳۰	۲-۱-۱- اکسید آهن
۳۰	۲-۱-۲- زغال سنگ
۳۴	۲-۲- دانه بندی مواد آزمایش
۳۵	۲-۳- طراحی بوته آزمایش
۳۶	۲-۴- احیای چندلایه ای
۳۸	۲-۵- محاسبه درصد احیا
۳۹	۲-۶- آماده سازی نمونه ها برای بررسی به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی
۴۰	۲-۷- طراحی آزمایشات به روش رویه پاسخ
۴۰	۲-۷-۱- انتخاب عوامل موثر و تعیین سطوح آنها
۴۱	۲-۷-۲- انتخاب طرح آزمایش
۴۳	۲-۸- روش رویه پاسخ
۴۴	۲-۸-۱- مدل برازش درجه دوم
۴۴	۲-۸-۲- آنالیز واریانس
۴۶	۳- نتایج و بحث
۴۸	۳-۱- مقدمه
۴۸	۳-۲- بررسی روند احیا در دماهای مختلف
۴۸	۳-۲-۱- گرمادهی تا ۷۰۰ درجه سانتی گراد و نگهداری در دمای ثابت
۵۴	۳-۲-۲- گرمادهی تا ۸۰۰ درجه سانتی گراد و نگهداری در دمای ثابت
۵۶	۳-۲-۳- گرمادهی تا ۹۰۰ درجه سانتی گراد و نگهداری در دمای ثابت
۵۹	۳-۳- اثر افزودن ارتفاع لایه آلومینا در فرار زدایی و احیا
۶۱	۳-۴- طراحی آزمایشات

۶۱	۳-۴-۱- تعیین متغیرها و سطوح آن‌ها
۶۴	۳-۵- بررسی آماری برازش رویه پاسخ
۶۴	۳-۵-۱- تعیین مدل برازش
۶۶	۳-۵-۲- بررسی مدل برازش شده توسط آنالیز واریانس
۶۸	۳-۵-۳- معادلات برازش شده بر رویه پاسخ
۷۲	۳-۵-۴- پیش‌بینی مدل‌های رویه پاسخ
۷۴	۳-۵-۵- بررسی رویه‌های پاسخ
۷۶	۳-۵-۶- آزمایشات تأییدیه
۷۸	۳-۶- بررسی فازهای تشکیل شده حین احیا
۷۸	۳-۶-۱- آنالیز پراش اشعه X
۸۳	۳-۶-۲- بررسی‌های میکروسکوپی
۸۴	۴- نتیجه‌گیری و پیشنهادات
۸۸	۴-۱- نتیجه‌گیری
۹۰	۴-۲- پیشنهادات
۸۸	۵- منابع و مآخذ

## فهرست جداول

۲	جدول ۱-۱: مقایسه روش‌های احیای پایه گازی و پایه زغالی
۱۳	جدول ۲-۱: الگوهای حاکم بر احیا با فرض کنترل سینتیک شیمیایی در احیای اکسیدهای آهن
۱۶	جدول ۳-۱: دسته‌بندی زغال‌ها بر اساس استاندارد ASTM



- جدول ۱-۴: اجزای مواد فرار برای انواع مختلف زغال سنگ (کربن ثابت: ۵۶.۵ درصد وزنی، خاکستر: ۴ درصد وزنی)..... ۱۹
- جدول ۲-۱: ترکیب شیمیایی و اندازه دانه پودر هماتیت..... ۳۰
- جدول ۲-۲: اندازه دانه و آنالیز تقریبی زغال سنگ..... ۳۳
- جدول ۳-۱: مقادیر طبیعی و کد شده متغیر های مستقل فرایند..... ۵۹
- جدول ۳-۲: طراحی CCD بر حسب مقادیر طبیعی و کد شده..... ۶۰
- جدول ۳-۳: نتایج برازش مدل های مختلف چند جمله ای بر روی متغیر پاسخ میزان احیا..... ۶۳
- جدول ۳-۴: نتایج برازش مدل های مختلف چند جمله ای بر روی متغیر پاسخ نسبت خروج مواد فرار..... ۶۳
- جدول ۳-۵: آنالیز واریانس مدل برازش رویه پاسخ برای میزان احیا..... ۶۴
- جدول ۳-۶: آنالیز واریانس مدل برازش رویه پاسخ برای میزان احیا..... ۶۴
- جدول ۳-۷: ضرایب معادله برازش برای میزان احیا..... ۶۵
- جدول ۳-۸: ضرایب معادله برازش برای میزان نسبی مواد فرار..... ۶۵
- جدول ۳-۹: آزمایشات تأییدیه مدل های رویه پاسخ و مقایسه نتایج آزمایشگاهی و پیش بینی مدل ها..... ۷۳

## فهرست شکل ها

- شکل ۱-۱: شماتیک سازوکار های احیای مستقیم اکسید های آهن..... ۶
- شکل ۱-۲: کسر مگنتیت احیا شده بر حسب زمان در مراحل ابتدایی احیای ورقه های هماتیت (الف) شامل دوره نهفتگی و (ب) بدون دوره نهفتگی..... ۸
- شکل ۱-۳: شمایی از سازوکار احیای توپوشیمیایی در محیط متخلخل، (الف): بزرگنمایی کم، (ب): بزرگنمایی زیاد..... ۱۱
- شکل ۱-۴: شمایی از انتقال جرم در لایه ی مرزی گاز..... ۱۴

- شکل ۱-۵: نمایش انتقال حرارت و اجزای یک المان زغال سنگ در حین فرار زدایی. .... ۱۸
- شکل ۱-۶: مواد فرار زغال سنگ در دماهای مختلف. .... ۲۰
- شکل ۱-۷: اثر تغییر در فرضیات هم دمایی و غیر همدمایی رابطه آرنیوس بر شکل نمودارهای فرار زدایی. .... ۲۲
- شکل ۱-۸: سیستم احیای چندلایه‌ای برای گندله های کامپوزیتی زغال سنگ اکسید آهن. .... ۲۳
- شکل ۱-۹: برشی از سطح مقطع سیستم احیای بکار گرفته شده در بررسی‌های سان. .... ۲۶
- شکل ۲-۱: لایه‌های مواد در بوته اصلی و بوته شاهد. .... ۳۴
- شکل ۲-۲: اجزای تشکیل دهنده طرح مرکب مرکزی. .... ۴۰
- شکل ۲-۳: شمای سه بعدی از طرح مرکب مرکزی و نقاط مربوط به آن. .... ۴۱
- شکل ۳-۱: تغییرات درصد احیای هماتیت و درصد خروج مواد فرار بر حسب زمان در گرمادهی تا ۷۰۰ و نگهداری در دمای ثابت. .... ۴۸
- شکل ۳-۲: تغییرات کسر مولی گازهای حاصل از اصلاح متان بر حسب دما. .... ۵۱
- شکل ۳-۳: تغییرات درصد احیای هماتیت و درصد خروج مواد فرار بر حسب زمان در گرمادهی تا ۸۰۰ و نگهداری در دمای ثابت. .... ۵۳
- شکل ۳-۴: تغییرات درصد احیای هماتیت و درصد خروج مواد فرار بر حسب زمان در گرمادهی تا ۹۰۰ و نگهداری در دمای ثابت. .... ۵۶
- شکل ۳-۵: تغییرات درصد احیای هماتیت و درصد خروج مواد فرار بر حسب زمان در گرمادهی تا ۹۰۰ و نگهداری در دمای ثابت و تأثیر افزودن ارتفاع لایه آلومینا. .... ۵۸
- شکل ۳-۶: نقشه نرمال باقی مانده‌ها بر حسب آزمایشات مربوط به میزان احیا. .... ۶۸
- شکل ۳-۷: نقشه نرمال باقی مانده‌ها بر حسب آزمایشات مربوط به مواد فرار. .... ۶۸
- شکل ۳-۸: پیش‌بینی مدل رویه پاسخ بر حسب مقادیر واقعی آزمایشات برای میزان احیا. .... ۶۹
- شکل ۳-۹: پیش‌بینی مدل رویه پاسخ بر حسب مقادیر واقعی آزمایشات برای میزان نسبی خروج مواد فرار. .... ۷۰

- شکل ۳-۱۰: دیاگرام رویه پاسخ بر حسب دما-زمان در وزن زغال سنگ برابر با ۳.۲۵ گرم و ضخامت لایه آلومینا ثابت و برابر ۳۵ میلی متر، (الف): میزان احیا، (ب): درصد خروج مواد فرار..... ۷۱
- شکل ۳-۱۱: دیاگرام رویه پاسخ بر حسب دما-وزن زغال سنگ در زمان ۳۸ دقیقه و ضخامت لایه آلومینا ثابت و برابر ۳۵ میلی متر، (ج): میزان احیا، (د): درصد خروج مواد فرار..... ۷۲
- شکل ۳-۱۲: آنالیز پراش اشعه X نمونه های اکسید آهن احیا شده به صورت جزئی..... ۷۵
- شکل ۳-۱۳: نمونه اکسید آهن پس از ۳۵ درصد احیا توسط مواد فرار زغال سنگ..... ۷۷
- شکل ۳-۱۴: آنالیز پراش اشعه X از بالا و پایین نمونه اکسید آهن پس از ۳۵ درصد احیا توسط مواد فرار..... ۷۹
- شکل ۳-۱۵: (الف): برش عرضی نمونه احیاشده جزئی در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد، (ب): تصویر میکروسکوپی ناحیه (A) با بزرگنمایی ۵۰×..... ۸۰
- شکل ۳-۱۶: تصویر ناحیه مشخص شده در شکل (۳-۱۵: ب) با بزرگنمایی ۲۰۰×..... ۸۱
- شکل ۳-۱۷: آنالیز پراش انرژی از (الف): ناحیه بیرونی روشن (ب): ناحیه هسته تیره رنگ از شکل (۳-۱۶)..... ۸۱



## مقدمه

روش احیا در کوره بلند به عنوان مهم‌ترین روش تولید آهن چند دهه‌ی اخیر مطرح بوده است اما به تدریج روش‌های احیای مستقیم<sup>۱</sup> و احیای حالت مذاب<sup>۲</sup> سهم خود را در تولید آهن افزایش داده‌اند به طوری که چشم‌انداز روش‌های تولید آهن در آینده براساس آنها ترسیم شده است. دلیل توجه به روش‌هایی جدید جایگزین را می‌توان در معایبی نظیر سازگاری کم با محیط زیست، نیاز به سرمایه‌گذاری اولیه بالا، نیاز به فرایند ذوب، نیاز به گندله سازی و... در کوره بلند جستجو کرد. در این میان روش‌های احیای مستقیم بیش از بقیه کاربرد صنعتی یافته‌اند و توسعه‌یافته‌ترین روش جایگزین کوره بلند محسوب می‌شوند اما سهم این روش‌ها هنوز در مقایسه با کوره بلند در تولید آهن بسیار اندک می‌باشد.

روش‌های احیای مستقیم به دو دسته کلی احیای پایه گازی<sup>۳</sup> و پایه زغالی<sup>۴</sup> تقسیم‌بندی می‌شوند. در روش‌های احیای پایه گازی از گاز طبیعی به عنوان عامل احیاکننده استفاده می‌گردد و مهم‌ترین روش‌های صنعتی آن عبارتند از MIDREX و HYL که این دو روش در حال حاضر ۸۳ درصد کل آهن اسفنجی دنیا را تولید می‌کنند [۱]. از طرفی در روش‌های احیای پایه زغال از زغال‌سنگ به عنوان عامل احیاکننده استفاده می‌گردد. هر چند هنوز بسیاری از روش‌های احیای مستقیم پایه در دنیا به صورت کاملاً تجاری درنیامده‌اند اما مزیت‌های ویژه‌ی این روش‌ها از جمله سرعت بالای فرایند، تنوع ماده‌ی اولیه‌ی قابل استفاده در آن‌ها، هزینه‌ی سرمایه‌گذاری کم و منبع انرژی ارزان‌تر منجر به توسعه‌ی روزافزون این روش‌ها شده است. به خصوص این که زمینه‌ی فعالیت‌هایی برای ابداع روش‌های پاکیزه‌تر که صدمات زیست محیطی کمتری ایجاد می‌کنند در روش‌های پایه فراهم آمده است. سهم روش‌های پایه طی چند سال گذشته همواره در حال

---

<sup>1</sup> Direct Reduction

<sup>2</sup> Smelting reduction

<sup>3</sup> Gas-based Direct Reduction

<sup>4</sup> Coal-based Direct Reduction

افزایش بوده است. در سال ۲۰۰۹ سهم روش‌های پایه در تولید آهن اسفنجی ۲۶.۹ درصد بوده است

[۲]. مقایسه روش‌های احیای پایه گازی و پایه زغالی در جدول ۱-۱ به طور خلاصه آورده شده است.

جدول ۱-۱: مقایسه روش‌های احیای پایه گازی و پایه زغالی

روش احیای پایه زغالی	روش احیای پایه گازی
<p>عامل احیاکننده: زغال سنگ. زغال چوب و... روش‌های صنعتی: ITmk3, SL/RN, Rotary kiln ویژگی‌های روش:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• سرمایه‌گذاری اولیه کم</li> <li>• منبع انرژی ارزان تر</li> <li>• مصرف انرژی کم</li> <li>• آلاینده‌گی نسبتاً کم: گوگرد نسبتاً بالا موجود در آهن اسفنجی و تولید <math>SO_2</math></li> <li>• درصد متالیزاسیون ۸۶-۹۰</li> <li>• محدوده کربن محصول ۰.۳-۰.۱</li> </ul>	<p>عامل احیاکننده: گاز طبیعی روش‌های صنعتی: MIDREX و HYL ویژگی‌های روش:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• سرمایه‌گذاری اولیه بالاتر</li> <li>• نیاز به دسترسی به گاز طبیعی</li> <li>• مصرف انرژی ۲۰٪ کمتر</li> <li>• آلاینده‌گی بسیار کم: گوگرد پایین موجود در آهن اسفنجی</li> <li>• درصد متالیزاسیون ۹۴-۹۲</li> <li>• محدوده کربن محصول ۰.۰۳-۰.۰۱</li> </ul>

همان‌طور که از جدول ۱-۱ مشخص است علیرغم مزایای زیادی که استفاده از روش‌های احیای پایه زغال را روز به روز چشمگیرتر می‌سازد، نقاط ضعفی نیز وجود دارند که در فرایندهای جدید احیا توجه زیادی را به خود معطوف کرده است. از جمله این نقاط ضعف می‌توان به آلودگی به نسبت بالاتر روش‌های پایه زغال اشاره کرد.

روند رو به رشد تولید آهن اسفنجی با گاز طبیعی گرچه نه با سرعت گذشته ولی همچنان ادامه خواهد داشت اما آنچه مورد توجه کارشناسان قرار گرفته است محدودیت دسترسی به منابع گاز و قیمت بالای آن است. هر چند کشور ما به دلیل دارا بودن منابع گازی مشکل چندانی از این لحاظ ندارد اما محدودیت منابع گاز از یک سو و کاربردهای بهتر برای گاز طبیعی از سوی دیگر دلایلی برای توجه به سایر روش‌های تولید آهن است. در گذشته روش احیای مستقیم پایه در کشور ما مورد توجه قرار نداشته است. علت این مسئله را

می‌توان منابع فراوان و ارزان گاز طبیعی کشور دانست. در میان کشورهای دنیا، در سال ۲۰۰۹ هندوستان با تولید ۲۲ میلیون تن آهن اسفنجی مقام نخست تولید DRI را به خود اختصاص داد که تمامی آن به روش پایه تولید شد و ایران نیز با ۸/۲ میلیون تن آهن اسفنجی در رتبه‌ی دوم قرار گرفت. تمام آهن اسفنجی تولیدی در ایران به روش احیای پایه گازی است و از این حیث رتبه‌ی نخست را در جهان داراست. اما نگاهی به منابع زغال‌سنگ ایران که غالباً از نوع کک نشو هستند و منابع هماتیت نسبتاً فراوان کشور از یک‌سو و هزینه‌های سرمایه‌گذاری کم که مشوق بخش خصوصی در ورود به بخش تولید آهن است لزوم توجه به دستیابی به فناوری این روش‌ها را مشخص می‌سازد.

## فصل اول

### مروری بر منابع مطالعاتی



## ۱- مروری بر منابع

### ۱-۱- احیای مستقیم

واگنر<sup>۱</sup> [۳] و بالدوین<sup>۲</sup> [۴] را می‌توان اولین کسانی دانست که در زمینه‌ی احیای مستقیم اکسیدهای آهن و مکانیزم‌های حاکم بر آن به تحقیق پرداختند. آن‌ها به طور جداگانه واکنش‌های زیر را برای مکانیزم احیای اکسید آهن با کربن در مخلوط کک-اکسید آهن پیشنهاد کردند:



در یک مفهوم کلی، هر فرایند تولید آهنی به جز روش کوره بلند را احیای مستقیم می‌نامند. هرچند گاهی از واکنش ۱-۱ به عنوان احیای مستقیم و از واکنش ۲-۱ به عنوان احیای غیرمستقیم یاد می‌شود، اما به طور معمول واکنش ۲-۱ به نام "احیای مستقیم" شناخته می‌شود. بررسی‌های بیش‌تر بالدوین نشان داد که در حضور جریان گاز خنثی سرعت احیا کاهش می‌یابد. او چنین نتیجه‌گیری نمود که به دلیل خروج سریع مونوکسید کربن تولیدی در واکنش ۱-۱، زمان لازم برای واکنش دوم فراهم نشده و سرعت احیا کاهش می‌یابد.

نقطه‌ی عطف مطالعات محققین در این زمینه را باید اوایل دهه‌ی هفتاد میلادی دانست. شاید علت این توجه، صنعتی شدن روش تولید آهن پایه SL/RN بوده است. از این زمان به بعد محققین بزرگی مانند راتو<sup>۳</sup>، فروهان<sup>۴</sup>، ترک دوگان<sup>۵</sup>، لو<sup>۶</sup> در طی چهار دهه، پژوهش‌های گسترده‌ای را در زمینه‌ی شناخت مکانیزم احیای

<sup>1</sup> Wagner

<sup>2</sup> Baldwin

<sup>3</sup> Rao

<sup>4</sup> Frouhan

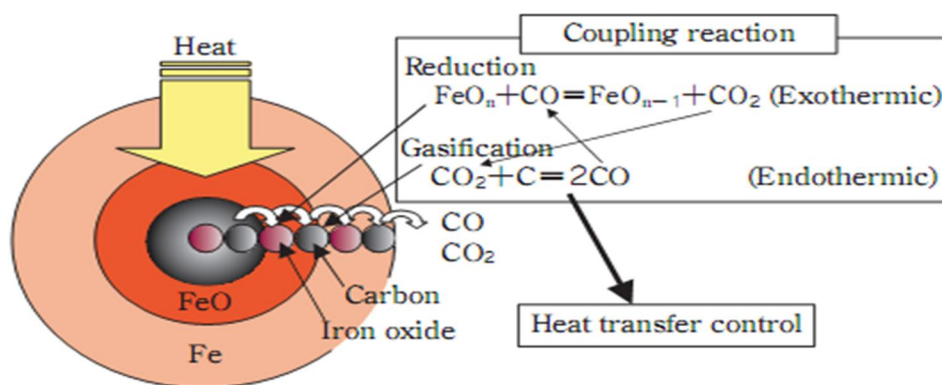
<sup>5</sup> Tourkdogan

<sup>6</sup> Lu

مستقیم، سازوکارهای کنترل کننده‌ی سرعت واکنش، مدل‌های پیش‌بینی رفتار احیا و تأثیر پارامترهای مختلف ترمودینامیکی، سینتیکی و صنعتی بر احیا به انجام رساندند.

### ۲-۱- سازوکارهای کنترل کننده‌ی سرعت در فرایند احیا

احیای اکسیدهای آهن توسط کربن، هیدروژن و یا مونوکسید کربن، مجموعه‌ی پیچیده‌ای از مکانیزم‌هایی است که غالباً به صورت سری عمل می‌نمایند و آهسته‌ترین سازوکار در شرایط مشخص به عنوان عامل کنترل کننده‌ی سرعت احیا شناخته می‌شود. سرعت برخی از این سازوکارها پس از مدتی تقریباً ثابت می‌شود مانند جوانه‌زنی و انتقال جرم در فاز گاز، اما برخی با پیشرفت واکنش تغییر می‌کنند. این مکانیزم‌های کنترل کننده بسته به شرایطی مانند دما، مقدار مواد، شکل اختلاط مواد و غیره تغییر می‌نمایند. اما می‌توان به طور کلی آن‌ها را به سه دسته‌ی کلی سینتیک شیمیایی، انتقال حرارت و انتقال جرم محصول-واکنش‌دهنده تقسیم‌بندی نمود. نحوه عمل این سازوکارها به صورت شماتیک در شکل ۱-۱ نشان داده شده است.



شکل ۱-۱: شماتیک سازوکارهای احیای مستقیم اکسیدهای آهن

## ۱-۲-۱- انتقال حرارت

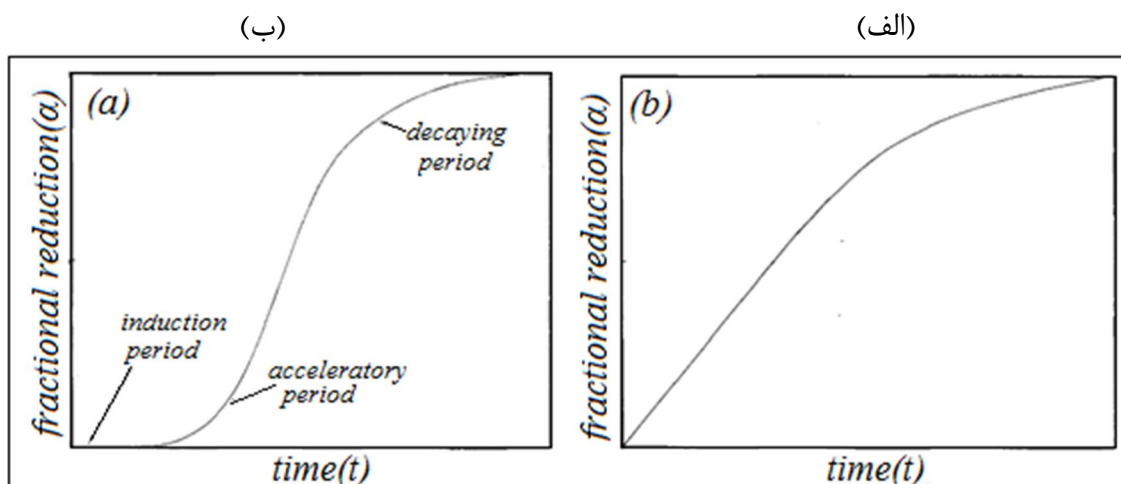
مسئله‌ی اساسی در انتقال حرارت دما و سرعت انتقال آن است. دما نشان‌دهنده‌ی مقدار انرژی حرارتی سیستم است و سرعت شار حرارتی به انتقال این انرژی حرارتی در زمان مشخص می‌پردازد. در مورد شرایط دمایی، محققان مختلف بر اساس اهداف خود آزمایشاتی را در شرایط هم دما و غیر هم دما طراحی نموده‌اند. هر چند شرط هم دما بودن در شرایط واقعی و با بزرگ شدن اندازه نمونه‌ها از واقعیت فاصله می‌گیرد اما در مقیاس آزمایشگاهی اثبات شده است که می‌توان به شرایط هم دما نزدیک شد.

سرعت انتقال حرارت تحت تأثیر عامل‌هایی مانند هدایت حرارتی، ظرفیت حرارتی، چگالی ماده، سرعت سیال، گران روی و نشر سطحی است که توسط محققان مختلف مطالعه شده است. به طور کلی در فرایند احیا هر سه مکانیزم اصلی انتقال حرارت یعنی جابجایی، هدایت و تشعشع دخالت دارند.

وجود شیب دمایی داخلی در ماده ای که قرار است احیا شود می‌تواند بر غیر هم دما بودن سیستم‌های احیایی صحت بگذارد. این مطلب برای اولین بار توسط سین [۵] در هنگام احیای گندله‌های کامپوزیتی مگنتیتی مورد توجه و بررسی قرار گرفت. او علت ایجاد شیب دمایی را جذب گرما توسط واکنش فوق‌العاده گرماگیر بودوارد و انتقال حرارت آهسته از طریق هدایت در توده‌ی گندله دانست که می‌توانست موجب ایجاد تفاوت دمایی بین ۹۰۰ تا ۱۲۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در درون گندله‌ها شود. بریک [۶]، نیز بر اهمیت انتقال حرارت در فرایند احیا تأکید کرد. او احیای ستون‌های مخلوط پودر مگنتیت و زغال با مواد فرار بالا را در یک بوته‌ی فولادی استوانه‌ای با استفاده از کوره‌ی مافلی در دمای ۱۲۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد مورد بررسی قرار داد و دما در مرکز بوته را اندازه گرفت و دریافت که زمانی طول می‌کشد تا دمای این مناطق با دمای داخل کوره برابر گردد. وجود این شیب دمایی درون نمونه‌های مرکب بزرگ با ایده‌ی اهمیت انتقال حرارت هم‌خوانی داشت. بریک تفاوت دمایی درون نمونه‌های مختلف را به وقوع واکنش‌های گرماگیر در تحول زغال نسبت داد.

## ۱-۲-۲- جوانه‌زنی

رائو [۷] بررسی‌های مفصلی را بر روی مراحل ابتدایی احیای ورقه‌های هماتیتی انجام داد. در آزمایشات او احیا به عنوان تابعی از سرعت جوانه‌زنی، رشد و اندازه‌ی ذرات بررسی گردیده است. او مشاهده کرد نمودارهای  $\alpha-t$  برای احیای اکسید های فلزی به دو دسته کلی تقسیم می‌شوند. نوع اول که در شکل ۱-۲ (الف) نشان داده شده شکل سیگموئید مانند دارد. منطقه‌ی اول این منحنی S شکل، دوره‌ی نهفتگی را نشان می‌دهد که معادل اشباع شدن فاز فلزی برای آغاز جوانه‌زنی است. هر چه سرعت جوانه‌زنی کم‌تر باشد، این زمان طولانی‌تر خواهد بود و افزایش سرعت احیا منجر به حذف این مرحله می‌شود. این مرحله با ایجاد فصل مشترک ماکروسکپی بین فاز مادر و آهن فلزی به پایان می‌رسد و معمولاً در حد میکروثانیه طول می‌کشد. این نوع از نمودارها معمولاً در دماهای کم و متوسط اتفاق می‌افتد. در شکل ۱-۲ (ب) که رفتار احیا را در دماهای بالا نشان می‌دهد دوره‌ی نهفتگی قابل تشخیص نیست. طول ناحیه نهفتگی به شرایط سطحی اکسید حساس است و حتی با یک خراش بر روی تک کریستال اکسیدی می‌تواند منجر به کاهش طول ناحیه نهفتگی شود.



شکل ۱-۲: کسر مگنتیت احیا شده بر حسب زمان در مراحل ابتدایی احیای ورقه‌های هماتیت (الف) شامل دوره نهفتگی و (ب) بدون دوره نهفتگی.