

فیزیگوشیمی و تئوری احیاء کانه‌های آهن با گازهای

حاصل از تفکیک گاز طبیعی

نوشته‌ی :

ناصر توحیدی

دکتر مهندس درمتالورژی و گداز فلزات - استادیار دانشکده فنی دانشگاه تهران

چکیده :

از میان ده‌ها روش تولید آهن خام و چدن در بیست سال گذشته روشهای احیای مستقیم کانه‌های آهن گسترش چشمگیری پیدا کرده است. در این مقاله کوشش شده است که اساس تئوری تفکیک گاز طبیعی و همچنین احیاء کانه‌های آهن با گاز طبیعی از نظر ترمودینامیکی و سینتیکی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته و بهترین شرایط جهت احیاء مشخص گردد. همچنین بیلان حرارتی و وزنی نیز برای کانه‌های مختلف محاسبه شده و بطور کلی نتایج زیر حاصل گشته است.

۱ - با افزایش درجه حرارت ، بر اساس تعادل ترموشیمی میزان مبادله هیدروژن افزایش یافته و نتیجتاً عملکرد احیاء اقتصادی‌تر می‌گردد.

۲ - با افزایش درجه حرارت احیاء اکسیدهای آهن با هیدروژن افزایش یافته و بازده روش افزون‌تری گردد.

۳ - نظرباینکه سرعت احیاء اکسیدهای آهن با هیدروژن بمراتب بیشتر از اکسیددوکرین است لذا هرچه میزان هیدروژن گاز حاصله از تفکیک گاز طبیعی بیشتر باشد ، بازده روش بیشتر می‌شود.

۴ - چون مبادلات سازنده‌ها در روشهای متالورژی از تعادل ترموشیمیایی کم و بیش بدور است ، بدین جهت میزان عوامل احیاء کننده کانه‌های آهن بیش از مقداری است که از بیلان وزنی و تعادل ترمودینامیکی محاسبه می‌گردد. هرگاه عملکرد احیاء در چند مرحله انجام شود ، بطوریکه کانه نیمه احیاء شده با گاز خالص و گاز نیمه مصرف شده با کانه تازه مبادله گردد ، می‌توان به کمیت سازنده‌ها در حالت تعادل شیمیایی گرایش پیدا کرد .

بیش از صد سال است که در دنیا تولید آهن خام (چدن) در کوره بلند با زغال کک انجام می‌پذیرد. روش تولید آهن خام در کوره بلند از ویژگی‌هایی هم از دید تکنیکی و هم از دید اقتصادی برخوردار می‌باشد. امروزه کوره بلند با کانه آرائی پیشرفته، با تنظیم دقیق و مداوم نوع دستگاه‌ها، با مکانیزه کردن و عملکردهای دیگر، تقدم خود را در زمینه احیاء کانه‌های آهن حفظ و تثبیت کرده و وظایف احیاء، ذوب و پالایش کانه‌های آهن را با بازده خوب برآورده است. در هر جائیکه مواد خام سورد احتیاج، بخصوص کک سرغوب با شرایط اقتصادی مناسب در دست رس باشد، روشهای دیگر احیاء نمی‌توانند با کوره بلند رقابت کنند.

اما کشورهایی هم هستند که زغالهای قابل تبدیل به کک (ذغالهای کک ده) کم داشته ولی در عوض دارای منابع سرشار از گاز طبیعی نفت می‌باشند.

این کشورهای نفت خیز مایلند که گاز طبیعی را جایگزین کک مصرفی در کوره بلند کرده و کانه های غنی آهن را با گاز طبیعی به آهن خام تبدیل کنند و بدین وسیله اساس روش اقتصادی تولید آهن و فولاد را بنا نهند.

کرارا دیده شده که در مورد کانه های غنی از آهن فقط کافیسیت اکسیژن و سازنده های فرار کانه را جدا کرد تا آهن اسفنجی حاصل گردد که می‌توان آنرا در کوره فولاد سازی بکار برد.

اساس تئوری تولید آهن اسفنجی از کانه های آهن بکمک گاز احیاء کننده، بطور عمده بیان شده و عملا این روش از لحاظ تکنیکی امکان پذیر می‌باشد.

اساس فیزیکی احیاء

برای مهندس متالورژی نخست این سوال مطرح می‌شود که طبق چه شرایطی (درجه حرارت، فشار و ترکیب عامل احیاء کننده) سرعت واکنش بین سازنده‌ها حداکثر و عملکرد احیاء بهترین بازده را دارا می‌باشد.

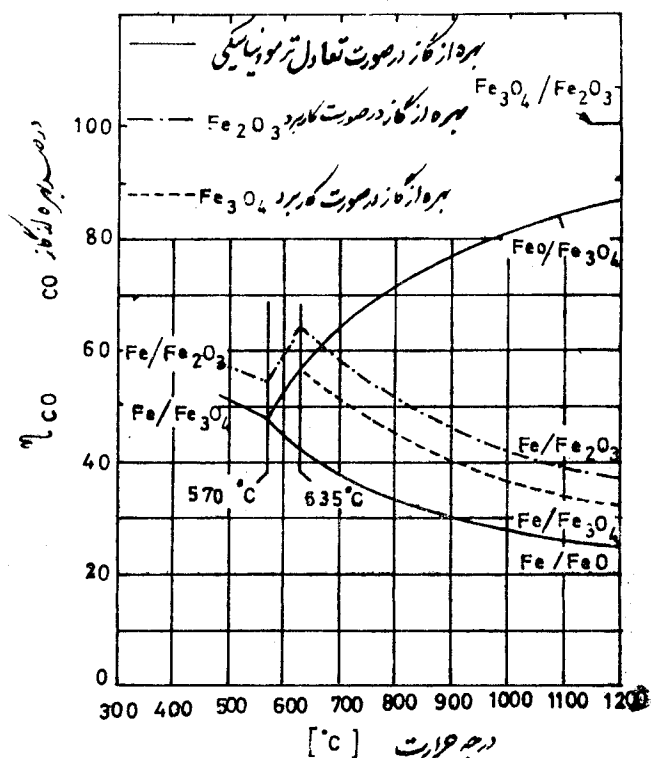
امکان کاربرد و گسترش روشهای متالورژی از دید صنعتی فقط بستگی به اقتصادی بودن روش دارد. در مورد احیاء کانه آهن با گاز احیاء کننده عامل تعیین کننده، میزان بهره‌ویا بازده شیمیائی گاز در هنگام احیاء می‌باشد. این میزان بهره از گاز بوسیله سرعت واکنش گاز با کانه (سینتیک)، شرایط تعادلی در سیستم اکسید آهن- گاز (ترمودینامیک) و حرارت ضروری برای انجام واکنش، با در نظر گرفتن حرارت‌های تلف شده، تعیین می‌گردد.

باید گفت که سینتیک یعنی سرعت مبادله بین سازنده‌ها در این روش، عامل تعیین کننده در میزان بازده گاز نیست، چه سرعت واکنش بطور کلی بستگی به سطح سازنده‌ها دارد که با انتخاب دانه بندی کانه مورد

مصرف، قابل تغییر است. همچنین زمان توقف نسبتاً کوتاه گاز در رآکتور احیاء که در حدود یک ثانیه میباشد، تعیین کننده سرعت هیچکدام از واکنشهای احیاء نمی باشد. بکمک ترمودینامیک می توان بازده گاز را تعیین نمود. میزان بازده را می توان بکمک دیاگرامهای تعادل مثلاً Fe-O-C که در شکل ۱ و ۲ آورده شده است، تشریح نمود. در محور عمودی این دیاگرامها میزان بهره از گاز که طبق تعریف برابر است با:

$$\eta_{CO} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} + P_{CO_2}}$$

یعنی مقدار CO_2 به مقدار کل $CO + CO_2$ بعد از انجام واکنش و گرایش آن بتعادل. این کمیت طبق تعریف فوق معادل درصد گاز کربنیک در مخلوط گاز احیاء کننده می باشد که تابعی است از درجه حرارت. مثلاً اگر احیاء در شرایط ایزوترم در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد انجام گردد، میزان بهره از گاز اکسید



شکل ۱ - احیاء اکسیدهای آهن با اکسید دوکربن، تابعیت میزان بهره از گاز احیاء کننده η_{CO} بر حسب درجه حرارت در روش مبادله سازنده هادرجریان معکوس

مأخذ ۲۰ صفحه ۲

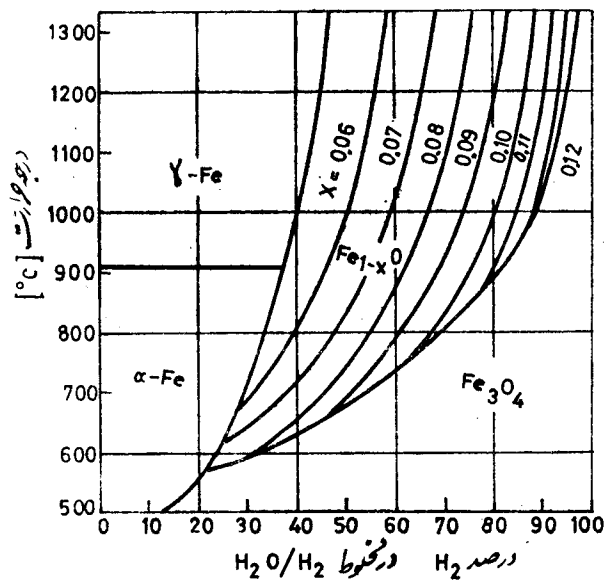
دوکربن برای رسیدن واکنش به خط تعادل Fe-FeO برابر $\eta_{CO} = 30\%$ می باشد. یعنی بعد از انجام تعادل واکنش v (در جدول ۱):



مقدار گاز کربنیک ۳ و مقدار اکسید دو کربن باقیمانده برابر ۷ درصد خواهد بود. یعنی فقط ۳ درصد از کل CO برای احیاء مصرف گردیده و بقیه در مخلوط گاز خروجی باقی مانده است. مخلوط گازی که از این راکتور خارج می گردد قادر است بر اساس دیاگرام تعادل (شکل ۱ و ۲) هماتیت را به مانیثیت و مانیثیت را به وستیت احیاء کند، زیرا خطوط تعادل $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_4$ و یا $\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{FeO}$ اکسیژن بیشتری از خط تعادل FeO/Fe دارد.

همانطور که از دیاگرام ذیل ملاحظه می گردد میزان بهره از گاز در مورد احیاء مانیثیت به آهن ۴ درصد، احیاء هماتیت به آهن ۵ درصد و احیاء مانیثیت به وستیت در این دما در حدود ۷ درصد می باشد. این اندیشه در صورتی صحیح است که فاصله خطوط تعادل Fe/FeO تا $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ با اندازه کافی از یکدیگر دور باشند.

هرچه قابلیت احیاء کانه در دمای پائین کمتر باشد، امکان بهره دهی بیشتر گاز (CO بیشتر) در صورت گرایش واکنش بتعادل بیشتر می گردد. درصد بهره از گاز در بهترین شرایط طبق شکل ۱ در دمای ۶۳۵ درجه سانتیگراد می باشد.



شکل ۲ - دیاگرام تعادلی اکسیدهای آهن با گازهای $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$

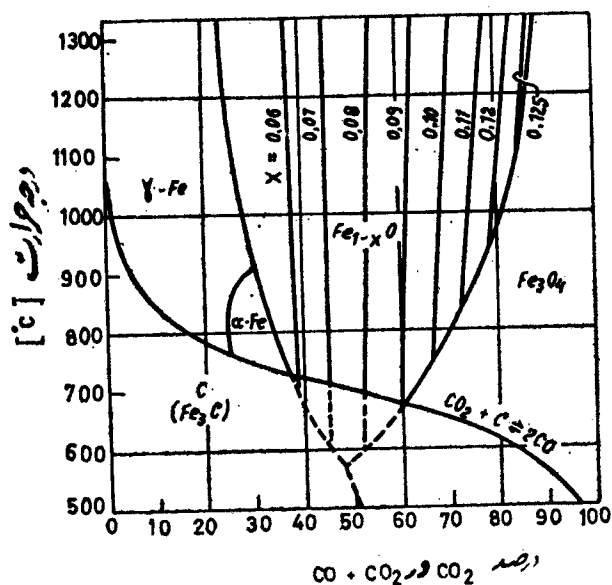
مأخذ: صفحه ۳۵

اما هرگاه عملکرد احیاء در دمای کمتر از ۶۳۵ درجه سانتیگراد انجام گردد چون گاز کربنیک حاصل بیشتر از گاز کربنیک در خط تعادل مانیثیت وستیت می باشد، بدینجهت بازده گاز کاهش می یابد.

از نقطه سه تایی $Fe_3O_4/FeO/Fe$ در دمای $700^\circ C$ درجه سانتیگراد به پائین ، تعادل بوسیله خط Fe/Fe_3O_4 تعیین می گردد.

این تجزیه و تحلیل برای سیستم $Fe-O-H$ نیز صادق است.

دیاگرامهای تعادلی $Fe-O-H$ و $Fe-O-C$ (شکل ۲ و ۳) نشان می دهند که هرچه درجه حرارت احیاء اکسیدهای آهن با گاز هیدروژن (در مقایسه با اکسید دوکربن) افزونتر باشد ، عامل احیاء کننده (H_2) بیشتر مبادله گشته و در نتیجه بازده گاز بیشتر است .



شکل ۳ - دیاگرام تعادل اکسیدهای آهن با گازهای CO/CO_2

مأخذ ۲ صفحه ۳۶

بیان وزنی هماتیت نشان می دهد (مراجعه شود به جدول ۱) که از احیاء 1.43 تن هماتیت با 6.2 مترمکعب هیدروژن و یا اکسید دوکربن یک تن آهن بدست می آید. اما مقدار هیدروژن محاسبه شده $(6.02 \text{ Nm}^3 H_2/tFe)$ ، کمترین مقدار تئوری ممکن می باشد. اما نظریاً اینکه در صورت برقراری شرایط تعادل فقط مقداری از هیدروژن و یا اکسید دوکربن می تواند مبادله گشته و بصورت H_2O/H_2 و یا CO_2/CO که با Fe/FeO در تعادل می باشند، درآید .

همانطور که در دیاگرام فوق دیده می شود مقدار H_2O/H_2 با افزایش درجه حرارت افزایش یافته در صورتیکه مقدار CO_2/CO با افزایش درجه حرارت کاهش می یابد لذا بکمک دیاگرامهای تعادلی فوق می توان حداقل مقدار واقعی هیدروژن و یا اکسید دوکربن را که در شرایط تعادل برای احیاء آهن

سه ظرفیتی ضروریست محاسبه کرد . مثلاً مقدار هیدروژن مورد نیاز برای احیاء هماتیت به آهن در حالت تعادل برابر است با :

$T [^{\circ}\text{C}]$	درصد حجمی H_2 در $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	مقدار گاز مورد نیاز
۶۲۰	۲۰	$\frac{602 \times 100}{20} = 3010$
۹۸۰	۴۰	$\frac{602 \times 100}{40} = 1505$

در شکل ۳ مقدار تئوری هیدروژن و اکسید دوکربن لازم را که در شرایط ایزو ترم با Fe/FeO در تعادل هستند ، آورده شده است .

همانطور که ملاحظه می گردد حداقل مقدار هیدروژن لازم برای احیاء با افزایش درجه حرارت کاهش یافته در صورتیکه بالعکس حداقل مقدار اکسید دوکربن با افزایش درجه حرارت افزایش می یابد . در جدول های ۱ و ۲ حرارت های گرفته شده و اکنشهای گرما گیر با علامت مثبت و حرارت های داده شده و اکنشهای گرمازا با علامت منفی آورده شده است .

همانطور که می دانیم بنا بر اصل Le Chatelier Braun و اکنشها با افزایش دما بطرفی گرایش پیدا می کنند که گرما گیر باشد . بنابراین و اکنشهای ۱ ، ۲ ، ۳ ، ۴ ، ۵ ، ۶ ، ۷ ، ۸ و ۹ (جدول ۱) که از راست بچپ گرما گیر می باشند ، با افزایش دما از راست بچپ متمایل شده و مقرون بصرفه نمی باشند زیرا میزان گاز احیاء کننده بصرفی افزایش می یابد . بالعکس و اکنشهای ۱۰ ، ۱۱ ، ۱۲ و ۱۳ (جدول ۱) که از چپ بر راست گرما گیر می باشند ، با افزایش دما از چپ بر راست گرایش پیدا کرده و میزان بهره دهی گاز احیاء کننده افزایش می یابد . نتیجتاً این واکنش ها با افزایش دما مقرون بصرفه می باشند .

شکل ۳ صحت مطالب فوق را در مورد واکنشهای ۷ و ۸ نشان می دهد .

برای مخلوطی از CO_2/CO و یا $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ که با FeO/Fe در دمای T در تعادل می باشند ، بحیاء FeO به Fe امکان پذیر نیست . ولی این مخلوط گازی هنوز ویژگی احیاء اکسیدهای دیگر آهن را که پتانسیل اکسیژن آنها بالاتر از FeO باشند مانند Fe_3O_4 و Fe_2O_3 دارا می باشند . لذا هرگاه روش احیاء در دو مرحله انجام گیرد و را آکتورها را طوری مجزا کنیم که در مرحله نهائی کانه نیمه احیاء شده با گاز تازه و در مرحله اولیه احیاء گاز نیمه مصرف شده با کانه تازه (اکسید آهنی که حد اکثر پتانسیل اکسیژن را دارا است) آمیزش کنند ، مصرف گاز احیاء کننده کمتر خواهد بود چنانچه شکل ۳ منحنی b که عملکرد

جدول ۱- بیلان حرارتی واکنشهای احیاء اکسیدهای آهن

شماره واکنش	واکنشهای احیاء اکسیدهای آهن با CO و یا H ₂	درجه احیاء نسبت به Fe ₂ O ₃	حرارت واکنش گاز CO + H ₂	
			Nm ³ / t Fe	Kcal / t Fe
۱	$3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = \text{CO}_2 + 2 \text{Fe}_3\text{O}_4$	۱۱/۱	۶۷	-۳۷۵۷۴
۲	$3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Fe}_3\text{O}_4$	»	»	-۸۲۶۳
۳	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = \text{CO}_2 + 3 \text{FeO}$	۲۲/۲	۱۳۴	۵۱۹۷۹
۴	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + 3 \text{FeO}$	»	»	۱۱۰۶۰۰
۵	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = \text{CO}_2 + 3 \text{FeO}$	۳۳/۳	۲۰۱	۱۴۴۰۰
۶	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + 2 \text{FeO}$	»	»	۱۰۲۳۳۷
۷	$\text{FeO} + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{Fe}$	۶۶/۷	۴۰۱	-۷۳۲۵۰
۸	$\text{FeO} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{Fe}$	»	»	۱۰۲۶۱۴
۹	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{CO} = 3 \text{CO}_2 + 2 \text{Fe}$	۱۰۰	۶۰۲	-۵۸۸۴۵
۱۰	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2 = 3 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Fe}$	»	»	۲۰۴۹۵۱
۱۱	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4 \text{CO} = 4 \text{CO}_2 + 3 \text{Fe}$	»	۵۳۵	-۲۱۲۷۱
۱۲	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4 \text{H}_2 = 4 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{Fe}$	»	»	۳۱۳۲۱۴

جدول ۲ - بیان حرارتی سوختها

شماره واکنش	واکنش سوختها	حرارت واکنش
۱۳	$C + 1/2O_2 = CO$	- ۱۲۳۰ [Kcal/Nm ³ CO + H ₂]
۱۴	$C + O_2 = CO_2$	- ۷۹۲۰ »
۱۵	$C + H_2O = H_2 + CO$	۶۷۳ »
۱۶	$C + CO_2 = 2CO$	۸۹۷ »
۱۷	$CO + H_2O = H_2 + CO_2$	- ۴۳۹ [Kcal/Nm ³ H ₂]
۱۸	$CH_4 + 1/2O_2 = CO + 2H_2$	- ۳۸۰ [Kcal/Nm ³ CH ₄]
۱۹	$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$	۲۱۹۰ »
۲۰	$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$	۲۶۳۷ »
۲۱	$CH_4 = C + 2H_2$	۷۹۸ »
۲۲	$CH_2 + 1/2 O_2 = CO + H_2$	- ۴۵۹ [Kcal/Nm ³ CH ₂]

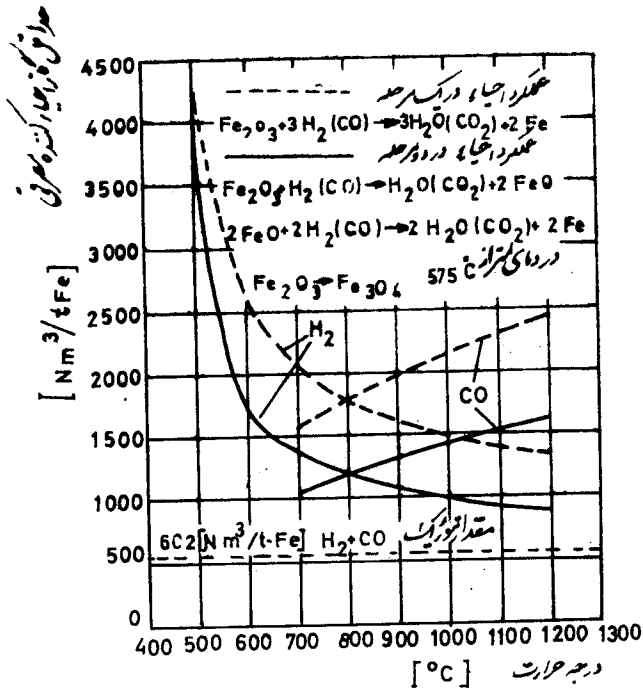
ذغال سنگ

ذغال قهوه‌ای

کک

گاز طبیعی

نفت



شکل ۴ - منحنی حداقل میزان گاز مصرفی برای احیاء هماتیت به آهن در صورت

تبادل شیمیائی بر حسب درجه حرارت

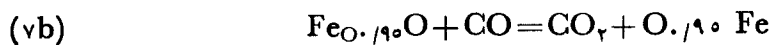
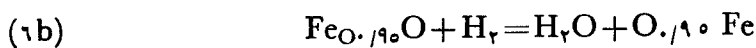
..... عملکرد احیاء در یک مرحله

———— عملکرد احیاء در دو مرحله

احیاء در دو مرحله انجام می‌گیرد این موضوع را تأیید می‌نماید. (با عملکرد احیاء روش HYL مقایسه گردد).

مطالعه شرایط تعادل احیاء کانه‌های آهن با هیدروژن، اثر افزایش دما در بازده گاز را بشبوت می‌رساند.

اما راجع به سرعت احیاء اکسیدها می‌بایستی تحقیقات بصورت جداگانه مورد بررسی قرار گیرند. تحقیقات انجام شده نشان می‌دهد که سرعت احیاء وستیت به آهن (واکنش‌های ۶b و ۷b) تعیین کننده سرعت احیاء اکسیدهای آهن می‌باشد.



می‌دانیم که سرعت احیاء (i) در مرز مشترک وستیت با گاز خالص هیدروژن و یا اکسید دوکربن

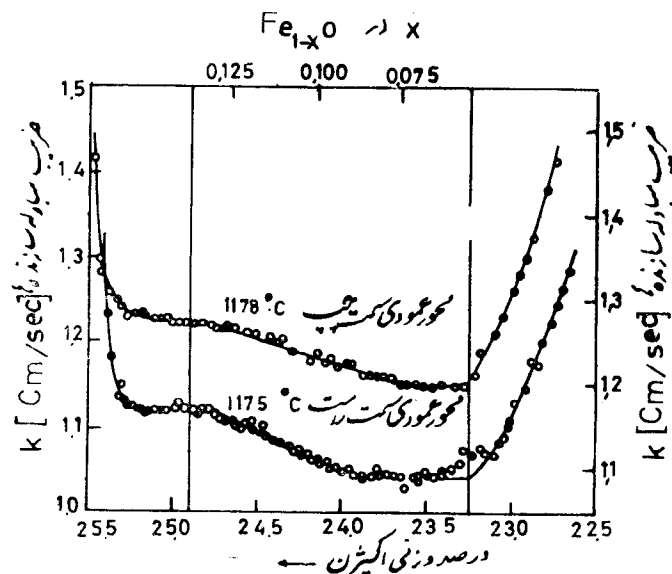
بوسیله روابط زیر مشخص می‌گردد، هرگاه از برگشت واکنش (۶b) و (۶c) جلوگیری بعمل آید (واکنش درجه ۱):

$$i_{H_2} = k_{H_2} \cdot C_{H_2}$$

$$i_{CO} = k_{CO} \cdot C_{CO}$$

در روابط فوق C غلظت گازها و k ثابت سرعت احیاء و یا ضریب مبادله سازنده‌های واکنش بوده که طبق رابطه Arrhenius تابع درجه حرارت می‌باشد.

$$k = k^0 \cdot e^{-E_A/R T}$$



شکل ۵ - تغییرات ثابت سرعت احیاء اکسیدهای آهن با هیدروژن - ماخذ ۱۹ صفحه ۴۲۳

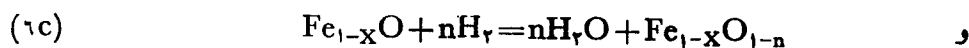
سرعت احیاء وستیت با هیدروژن طبق واکنش (۶a) در صورتی که در مجاورت وستیت - آهن ظاهر

گشته برابر است با:

$$i_{6a} = 1290 \cdot e^{-14700/R T}$$

اما هرگاه عملکرد احیاء وستیت با هیدروژن در ناحیه همگنی طبق واکنش (۶c) عمل گردد، خواهیم

داشت:



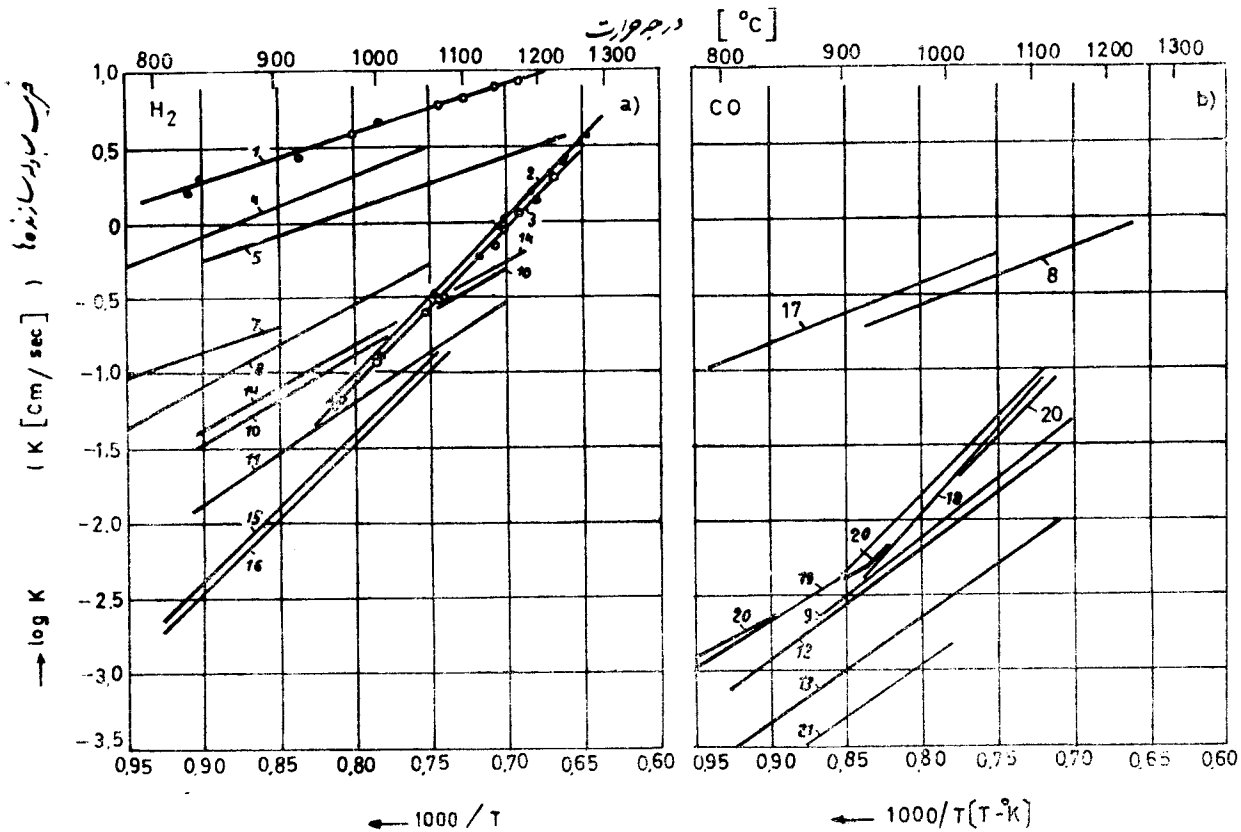
سرعت احیاء بمراتب کمتر بوده و برابر با:

$$i_{6c} = 1/14 \times 10^6 \cdot e^{-45700/R T}$$

است. شکل ۵ تغییرات ثابت سرعت احیاء اکسیدهای آهن با هیدروژن (k_{H_2}) را که طبق رابطه فوق متناسب

با سرعت احیاء است برحسب میزان اکسیژن اکسید که برای نمونه‌ای به ابعاد $0.16 \times 12 \times 20$ میلیمتر آزمون شده نشان می‌دهد، در صورتیکه بخار آب حاصل از واکنش متراکم گردد.

ثابت سرعت ویا ضریب سباده سازنده‌ها (k) برای احیاء وستیت با اکسید دوکربن ویا هیدروژن از طرف محققین مختلف آزمون شده است (شکل ۶) که با یکدیگر اختلاف فاحش داشته اما بطور تقریب می‌توان گفت که در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد سرعت احیاء وستیت با هیدروژن تقریباً ۱۰ برابر سرعت آن با اکسید دوکربن است.



شکل ۶ - تغییرات ثابت سرعت احیاء وستیت برحسب دما با H_2 با a ، CO با b

ماخذ ۱۹ صفحه ۴۲۵

چنانکه ملاحظه می‌گردد ثابت احیاء وستیت با H_2 و CO طبق رابطه Arrhenius با افزایش دما، افزایش می‌یابد. خطوط ۱، ۴، ۶، ۷، ۱۷ و ۱۸ دیاگرام فوق در شرایطی اندازه‌گیری شده که طبق واکنشهای (۱۶) و (۱۷) وستیت در مجاورت فاز آهن بوده است. در شکل ۶b بجای خط شماره ۶ شماره ۸ نوشته شده است.

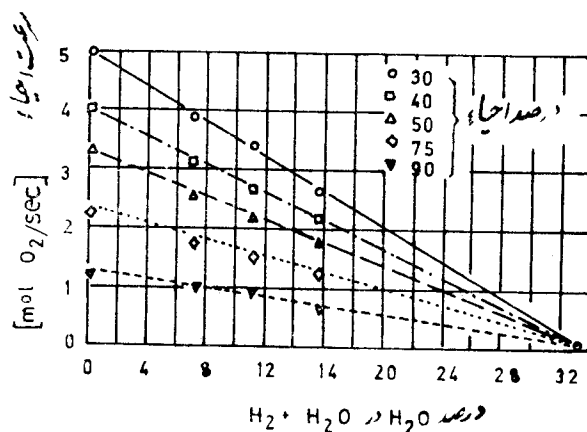
از نتایج تحقیقات فوق می‌توان پیش‌بینی کرد که هرگاه عملکرد احیاء با مخلوطی از گازهای CO و H_2 انجام گردد، سرعت احیاء با افزایش میزان هیدروژن در مخلوط گاز افزایش می‌یابد. تحقیقات انجام‌شده این مطلب را نیز تأیید می‌کند.

در تعیین میزان بازده گاز باید در نظر داشت که گازهای مصرفی مثلاً CO و یا H_2 خالص نبوده و حاوی مقداری ناخالصی مثلاً CO_2 و یا H_2O می باشند. بنابراین هرگاه گاز CO حاوی ۲ درصد CO_2 باشد در این صورت فقط ۲۸ درصد از کل اکسید دوکربن برای احیاء وستیت به آهن می تواند به CO تبدیل گردد، بنابراین با کاهش یتانسیل احیاء به ۲۸٪ (برای احیاء وستیت به آهن در دمای 900°C) میزان بهره گاز در مرحله احیاء هماتیت به وستیت و غیره نیز کاهش می یابد. گذشته از این سرعت احیاء نیز در صورت وجود ناخالصیهائی مانند CO_2 ، H_2O کاهش می یابد، چه سرعت احیاء متناسب با تفاضل گاز کربنیک در حالت تعادل و گاز کربنیک می باشد که در آغاز واکنش در گاز موجود بوده است. احیاء اکسیدهای آهن با گاز هیدروژن نیز به همین منوال است، یعنی هرچه مقدار بخار آب در گاز $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ بیشتر باشد، سرعت احیاء کمتر خواهد بود بطوریکه برای سرعت احیاء وستیت با هیدروژن می توان نوشت:

$$i = i_{\text{H}_2} - i_{\text{H}_2\text{O}} = k_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2} - k_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}}$$

آزمایش های زیر سرعت احیاء هماتیت را بر حسب ترکیب گاز $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ و بازاء درجات مختلف

احیاء نشان می دهد.



شکل ۷ - تابعیت تغییرات سرعت احیاء تیله های هماتیت در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد

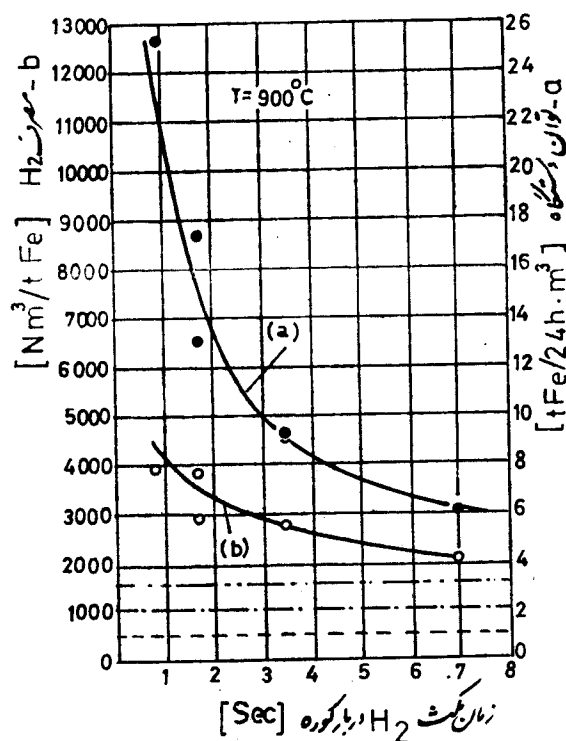
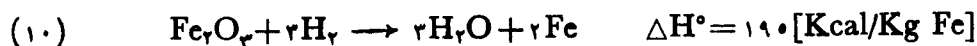
بر حسب ترکیب گاز احیاء کننده

ماخذ ۲۰ صفحه ۳

نظرباینکه در روشهای متالورژی زمان رسیدن به حالت تعادل ترمودینامیکی کافی نمی باشد، لذا کاربرد میزان حقیقی گازهای احیاء کننده از حداقل میزان گاز مصرفی که در صورت تعادل شیمیائی محاسبه شده بود (شکل ۴) بیشتر می باشد. میزان حقیقی گاز مصرف شده بستگی به دور بودن سیستم (واکنش) از حالت تعادل شیمیائی دارد. لذا می توان پیش بینی کرد که هرچه گازهای احیاء کننده با کانه بیشتر در تماس باشند، واکنش بتعادل ترمودینامیکی نزدیک تر بوده و نتیجتاً میزان گاز احیا کننده مصرفی مورد احتیاج کمتر خواهد بود.

شکل ۸ که براساس تحقیقات آزمایشگاهی استوار است صحت این مطلب را نشان می‌دهد. واضح است هرچه زمان تماس گاز احیاء کننده با کانه بیشتر باشد بازده عملکرد بیشتر ولی توان دستگاه کمتر خواهد بود.

در روشهای احیاء اکسیدها با عامل احیاء کننده گازی، گاز فقط بعنوان عامل احیاء کننده بکار نمی‌رود، بلکه انرژی ضروری برای فرایند (Process) احیاء در رآکتور را نیز تامین می‌کند. این انرژی عبارتست از انرژی برای گرم کردن کانه، انرژی تلف شده در اثر انتقال حرارت از رآکتور بخارج و حرارت لازم برای واکنش. مثلاً میزان انرژی لازم برای انجام واکنش گرماگیر (شماره ۱۰ جدول ۱):



شکل ۸ - میزان مصرف هیدروژن لازم برای احیاء تیله‌هایی (Pellets) بقطر ۳ میلیمتر و توان دستگاه برحسب زمان تماس گاز احیاء کننده با کانه

a - توان دستگاه b - مصرف هیدروژن در یک مرحله

ماخذ ۱۴ صفحه ۸۷۴

..... مقدار تئوری CO و H₂ لازم برای احیاء ۶۰۲ [Nm³/t Fe]

حداقل مقدار H₂ لازم برای احیاء در صورت تعادل شیمیائی :

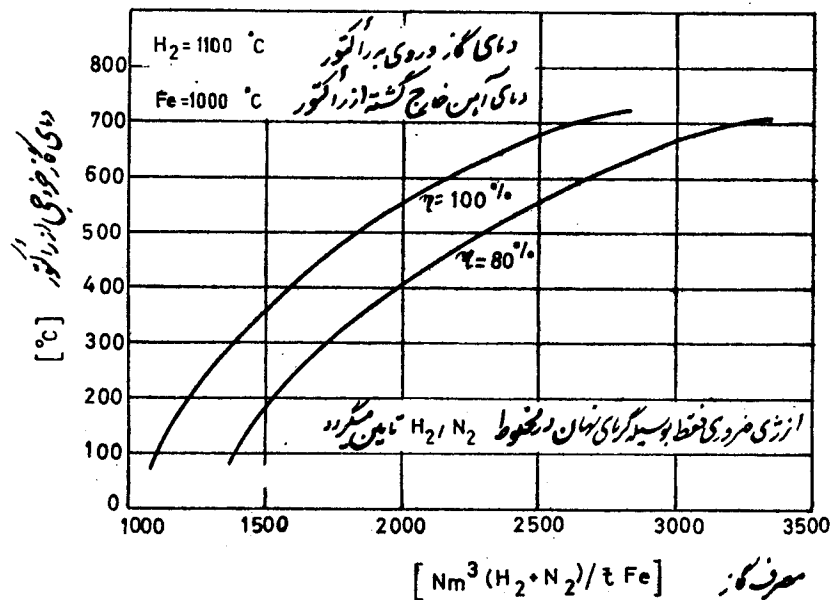
..... در دومرحله ۱۰۸۰ [Nm³/t Fe]

حداقل مقدار H₂ لازم برای احیاء در صورت تعادل شیمیائی :

..... در یک مرحله ۱۹۷۰ [Nm³/t Fe]

قسمت کمی از انرژی واقعی مصرف شده را نشان می‌دهد. یعنی برای تولید یک تن آهن خام در صورت احیای Fe_2O_3 در دمای $1000^\circ C$ و در دو مرحله، مقدار 992 مترمکعب گاز هیدروژن (مراجعه شود به شکل ۸) و یا 1900 کیلوکالری (ولکنش ۱) کافی نیست زیرا مقدار زیادی انرژی برای تبخیر رطوبت کانه، گرم کردن آن تا درجه حرارت احیاء، از بین بردن تشعشعات حرارتی و غیره ضروریست. این انرژی‌ها باید بوسیله‌ای مانند گرمای موجود در گازهای خروجی از راکتورها جبران گردد.

شکل ۹ نشان می‌دهد که هرچه انرژی موجود در گاز خروجی از راکتور، بیشتر برای از بین بردن رطوبت کانه، گرم کردن آن تا درجه حرارت احیاء و غیره استفاده گردد یعنی هرچه دمای گاز خروجی از کوره کمتر باشد، میزان گاز مصرفی کمتر است.



شکل ۹ - تغییرات مصرف گاز بر حسب دمای گاز خروجی (ماخذ صفحه ۲۱۲)

در شکل ۹ میزان مصرف گاز بر حسب دمای گاز خروجی از راکتور در صورتیکه دمای گاز ورودی 1100 درجه سانتیگراد، دمای آهن خارج شده از راکتور 1000 درجه سانتیگراد باشد، نشان داده شده است. هرگاه گرمای ضروری فقط از گرمای H_2/N_2 تامین گردد. η طبق تعریف برابر است با:

$$\eta = \frac{\text{حرارت داده شده به بار کوره}}{\text{حرارت موجود در گاز خروجی - حرارت مخلوط گاز در هنگام ورود به راکتور در } 1100 \text{ درجه سانتیگراد}}$$

از شکل ۹ چنین برداشت می‌گردد که هرگاه گاز خروجی از راکتور 1000 درجه سانتیگراد باشد و گرمای گاز صد درصد صرف گرم کردن بار کوره و غیره گردد، مع الوصف 992 مترمکعب هیدروژن کافی نیست.

از واکنشهای ۹ و ۱۰ (جدول ۱) چنین برداشت می‌گردد که احیاء هماتیت به آهن با اکسید دوکربن گرمازا، در صورتیکه با هیدروژن گرماگیر می‌باشد.

نظرباینکه در هیچ روش احیاء مستقیم با گاز طبیعی تنها اکسید دوکربن بکاربرده نمی‌شود بلکه گازهایی که برای احیاء مورد استفاده قرار می‌گیرند حداقل حاوی ۰ درصد هیدروژن در مخلوط $CO + H_2$ می‌باشند، بنابراین همیشه مقداری انرژی برای واکنش ضروری می‌باشند. مثلاً هرگاه گاز مورد نظر از ۶۶٫۷ درصد H_2 و ۳۳٫۳ درصد CO تشکیل شده باشد گرمای لازم برای تولید یک تن آهن اسفنجی برابر خواهد بود با مجموعه انرژیهای ذیل:

Q_1 - مقدار انرژی لازم برای انجام واکنش:

$$Q_1 = 118 \times 10^6 \text{ [Cal/tFe]}$$

Q_2 - مقدار انرژی لازم برای گرم کردن سازنده‌های واکنش تا دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد (هرگاه ناخالصیها ۰ درصد باشند):

$$Q_2 = 292 \times 10^6 \text{ [Cal/tFe]}$$

Q_3 - انتقال حرارت از راکتور بخارج (تقریباً ۱۰ درصد گرمای لازم برای گرم کردن):

$$Q_3 = 29 \times 10^6 \text{ [Cal/tFe]}$$

براین اساسی می‌توان حداقل مقدار گاز لازم برای تولید یک تن آهن اسفنجی را از هماتیت تعیین کرد (در صورتیکه ۰ درصد از اکسید احیاء شده باشد).

در شکل ۱ تاثیر بازده شیمیائی گاز در کوره تنوره‌ای (Shaft furnace) بر حسب ترکیب گاز احیاء کننده (H_2 , CO و N_2) آورده شده است.

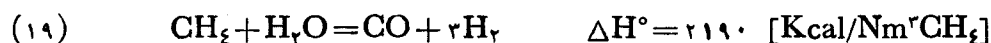
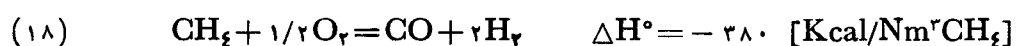
انرژی ضروری برای واکنش (Q_1) کمیت تعیین کننده برای رسیدن به حداقل میزان انرژی و گاز مصرفی برای روند احیاء می‌باشد. زیرا برای جلوگیری از کاهش تأثیر شیمیائی گاز، حداقل دمای گاز نباید کمتر از ۰۰۰ درجه سانتیگراد باشد.

شکل ۱ نشان می‌دهد که بعلت گرمای ضروری در اثر عملکرد احیاء با هیدروژن، هرچه مقدار هیدروژن در مخلوط $CO + H_2$ کمتر باشد مقدار مصرف گاز کمتری باشد (منحنی‌های سهمی) مثلاً هرگاه گاز احیاء کننده هیدروژن خالص باشد مقدار گاز H_2 لازم برای واکنش بر اساس تعادل ترمودینامیکی $[Nm^3/tFe]$ ۲۱۶۰ می‌باشد، (خط افقی a) که در اینصورت بهره گاز ۲۷ درصد است (خط عمودی e). اما هرگاه گاز حاوی ۶۶٫۷

درصد هیدروژن باشد (خط b)، بهره گاز نا کمیت f افزایش می یابد والی آخر. بالعکس هرگاه قسمتی از حرارت لازم بوسیله گرمای ذخیره شده در ازت تأمین گردد، میزان بهره دهی گاز افزایش می یابد (منحنی های سهمی). اما افزودن ازت بر اساس ترمودینامیک محدود می باشد (تا رسیدن به کمیت تعادل ترمودینامیکی). حداقل گازی که برای احیاء لازم می باشد بوسیله خطوط حدی قائم a، b، c و d مشخص گردیده است. مثلاً هرگاه گاز احیاء کننده از هیدروژن خالص تشکیل شده باشد حداکثر مقدار ازتی که می توان بآن افزود، بدون اینکه وقفه ای در عملکرد احیاء انجام گردد و در ضمن بازده گاز حداکثر باشد، ۱ ع درصد است. بهمین منوال هرگاه گاز احیاء کننده ترکیب دیگری را دارا باشد می توان با افزودن ازت درصد بهره ازگاز را زیاد کرد. حداکثر مقدار ازت در دیاگرام مشخص گردیده است.

تبدیل گاز طبیعی به گازهای احیاء کننده CO و H₂

برای تولید گازهای احیاء کننده CO و H₂ از گاز طبیعی نفت، اسکانات و روشهای متعددی موجود می باشد. تبدیل گاز طبیعی که قسمت اعظم آن متان (CH₄) است بکمک اکسیژن و بخار آب طبق واکنشهای ۱۸ و ۱۹ (جدول ۲) انجام می گیرد:

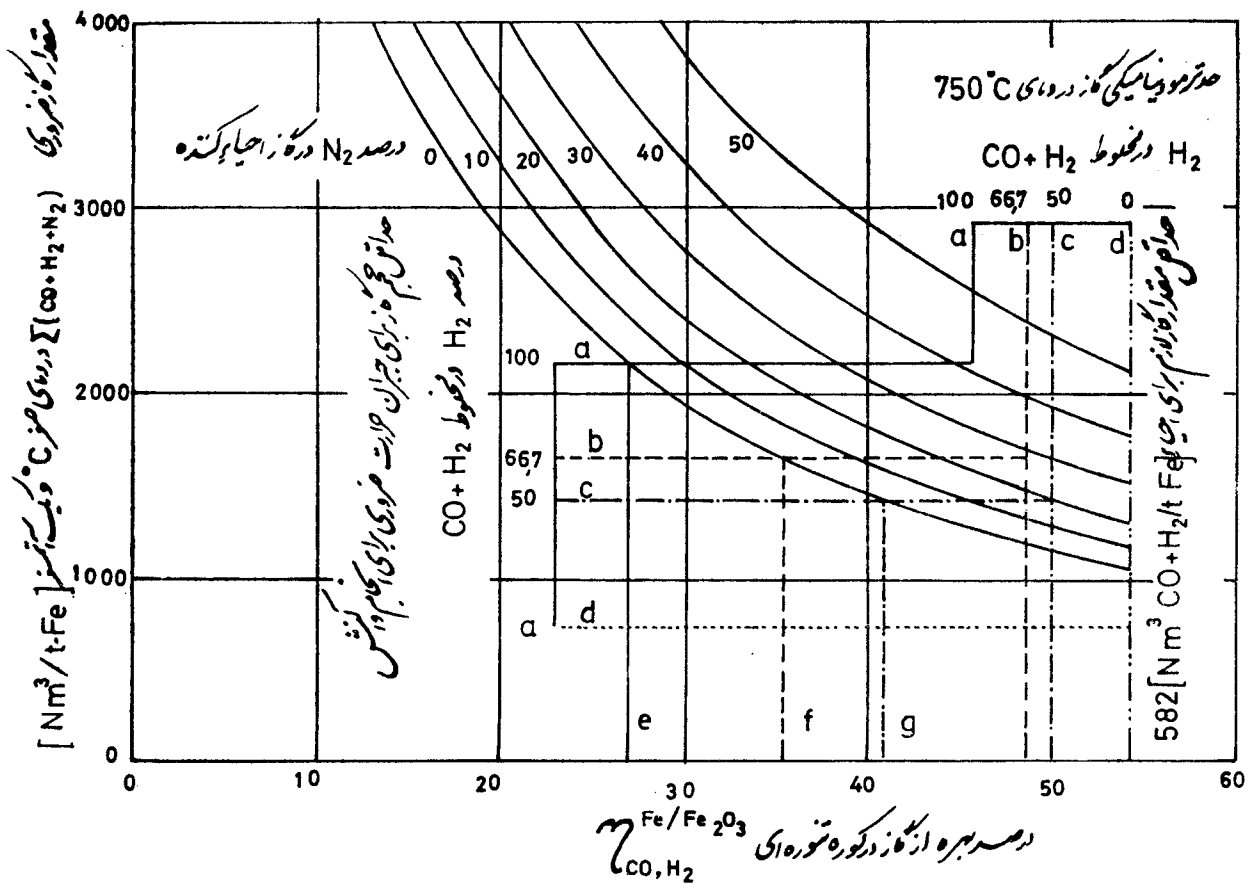


این واکنشها در سال ۱۹۲۸ از طرف F. Fischer و H. Tropsch مورد بررسی قرار گرفت که اساس تولید گازهای سنتز و گازهای سوختنی در شیمی صنعتی می باشد. ویژگی های این گازها متفاوت می باشد. گازهای سنتز ضمن اینکه دارای مقدار زیادی CO و H₂ و مقدار کمی متان باقیمانده هستند باید حاوی کمترین مقدار دوده (C) باشند، در صورتیکه برای تولید گازهای سوختنی « شرایط ساده بودن روش مبادله » عمده می باشد و ترکیب گاز در درجه دوم اهمیت قرار دارد.

گازهای تفکیک شده حاوی مقادیر زیادی CO₂ و H₂O می باشند که باید آنها را قبل از کاربرد برای انجام عملکرد احیاء سرد کرده و شست. سپس باید آنها را دو مرتبه تا درجه حرارت احیاء گرم کرد. تولید گازهایی که حاوی مقدار کمی ازت بوده و برای عملکرد احیاء مناسب باشند شامل سه مرحله زیر می باشد:

۱ - گرم کردن آنها تا دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد و انجام عمل تفکیک.

۲ - سرد کردن و شستن گاز کربنیک و بخار آب.



شکل ۱۰ - تاثیر بهره دهی در کوره تنوره دار، ترکیب گاز احیاء کننده بر حسب میزان گاز لازم برای احیاء هماتیت در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد تا ۹۰ درصد احیاء
 ماخذ ۲۰ صفحه ۵

۳ - گرم کردن مجدد تا درجه حرارت احیاء.

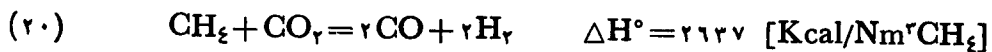
این روش در متالورژی مقرون بصرفه نبوده و باید مکانیسمهای ساده تری در دو و یا یک مرحله جایگزین آن گردد که شرایط زیر را دارا باشد:

الف - حد مجاز گاز کربنیک و بخار آب ۱ تا ۲ درصد باشد چه این گازها عملکرد احیاء را مختل کرده بازده روش را کاهش می دهند.

ب - حد مجاز متان ۵ و ازت ۱۰ درصد باشد. این دو گازهای احیاء کننده را رقیق کرده و کاربرد مجدد گاز حاصله (top gas) را محدود می کنند. هرگاه مقدار متان بیشتر باشد تجزیه گشته و طبق واکنش (جدول ۲) دوده تولید می کند:



بر اساس شرایط تعادل، واکنشهای زیر نیز می توانند انجام گیرند:



بر اساس شرایط تعادل ، واکنشهای ۱۸ تا ۲۱ (جدول ۲) می توانند تولید دوده کنند .
 بطور کلی برای محاسبه ترکیب گاز تفکیک شده از متان و بخار آب (C ، CH₄ ، H₂O ،
 CO₂ ، CO و H₂) در شرایط تعادل می بایستی سیستم های همگن و نا همگن را از یکدیگر فرق گذاشت .
 هرگاه فازهای گازی در نظر گرفته شوند ، در این صورت فقط سیستم از پنج سازنده تشکیل می گردد
 (CH₄ ، H₂O ، CO₂ ، CO و H₂) . بین این سازنده ها دو واکنش مستقل ۱۷ و ۱۹ وجود دارد .
 که ثابت تعادل آنها بترتیب برابر است با :

$$K_{19} = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{x_{\text{CO}} x_{\text{H}_2}^2 P^2}{x_{\text{CH}_4} x_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$K_{17} = \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}}} = \frac{x_{\text{CO}_2} x_{\text{H}_2}}{x_{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{CO}}}$$

که در آن P_i فشار جزئی ، x_i مول جزئی سازنده i و P فشار کل سیستم می باشد . ثابت های تعادل K₁₇
 و K₁₉ را بر حسب دما ، می توان بوسیله جداول ترمودینامیکی از جمله کتاب Kubaschewski^{۱۸}
 محاسبه نمود .

نظرباینکه تعداد درجه آزادی سیستم فوق فقط برابر چهار است :

تعداد محدود پتهای دیگر - تعداد واکنشهای مستقل - تعداد فازها - ۲ + تعداد سازنده ها = F

$$F = 0 + 2 - 1 - 2 - 0 = 4 \quad ,$$

لذا برای مشخص کردن سیستم بجز درجه حرارت و فشار کل ، آگاهی از دو عامل دیگر ضروریست .
 برای محاسبات ، تعداد مول هیدروژن (Σn_H) و اکسیژن (Σn_O) بر حسب تعداد مول کربن (Σn_C) یعنی
 آگاهی از :

$$\frac{\Sigma n_{\text{O}}}{\Sigma n_{\text{C}}} = c \quad \text{و} \quad \frac{\Sigma n_{\text{H}}}{\Sigma n_{\text{C}}} = b$$

مفید بنظر می رسد .

از بیلان کربن ، هیدروژن و اکسیژن :

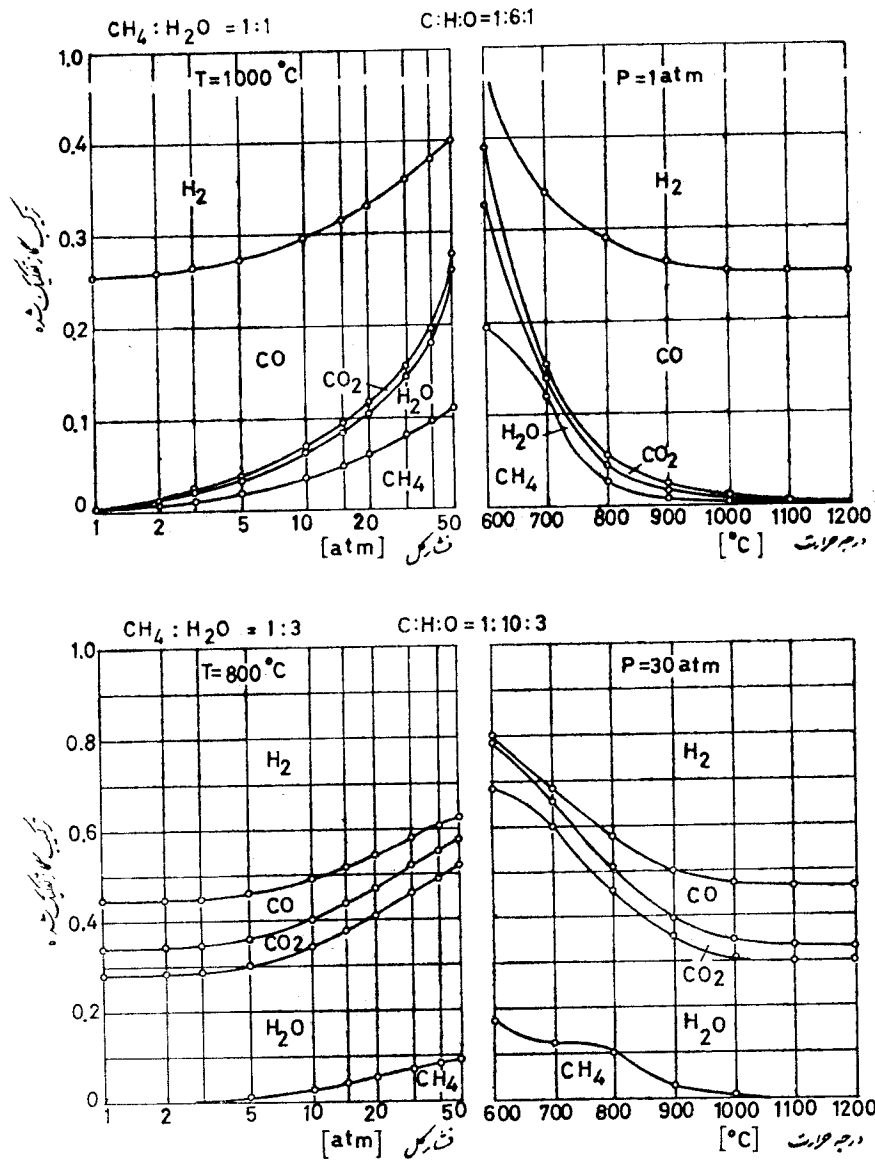
$$n_C = n_{CO} + n_{CO_2} + n_{CH_4} = 1 \times n_C$$

$$n_H = 2n_{H_2} + 2n_{H_2O} + 4n_{CH_4} = b \times n_C$$

$$n_O = n_{CO} + 2n_{CO_2} + n_{H_2O} = c \times n_C$$

و روابط :

$$x_i = \frac{n_i}{\Sigma n} \quad , \quad \Sigma x_i = 1$$

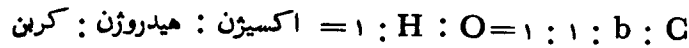


شکل ۱۱ تا ۱۰ - ترکیب گاز تفکیک شده بر حسب فشار کل سیستم ، درجه حرارت و نسبتهای

مختلف متان به بخار آب

ماخذ ۱۶ صفحه ۸

و همچنین ثابتهای تعادل K_{17} و K_{19} می توان با آگاهی از درجه حرارت ، فشار کل و نسبتهای :



ترکیب گاز تفکیک شده از گاز طبیعی را مشخص کرد. شکلهای زیر ترکیب گاز تفکیک شده را در شرایط تعادل برحسب درجه حرارت و فشار کل که بکمک روابط فوق بدست آورده شده، نشان می دهد .

بعلاوه مانند حالت قبل می توان سیستم ناهمگن یعنی امکان مبادله واکنشهای ۱۶ و ۲۱ را نیز

در نظر گرفته و ترکیب گاز تفکیک شده از گاز طبیعی را محاسبه نمود .

نظرباینکه تولید دوده (واکنشهای ۱۶ و ۲۱ جدول ۲) اغلب اختلالی در تکنیک تفکیک گاز

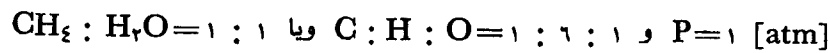
ایجاد می کند لذا باید ویژگی های آزمایش بصورتی باشند تا از عملکرد این واکنشها جلوگیری گردد. از

نقطه نظر ترمودینامیکی می توان درجه حرارت و فشار سیستم و همچنین ترکیب سازنده های سیستم ($C:H:O$)

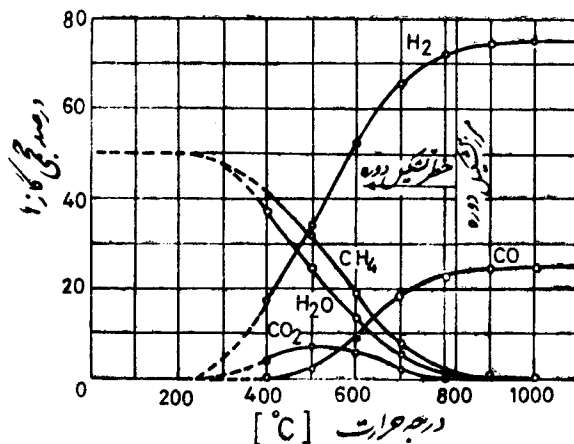
و یا ($CH_4 : H_2O$) را طوری انتخاب کرد که فرآورده های واکنش عاری از دوده باشند.

شکل ۱۶ ترکیب گاز تفکیک شده را که برحسب درجه حرارت از طریق محاسبه بدست آمده نشان

می دهد ، در صورتیکه :



باشد . چنانچه ملاحظه می گردد در دمای بیشتر از ۸۳۰ درجه سانتیگراد خط تولید دوده وجود ندارد .



شکل ۱۶ - ترکیب گاز تفکیک شده برحسب دما ماخذ ه صفحه ۳۲۸

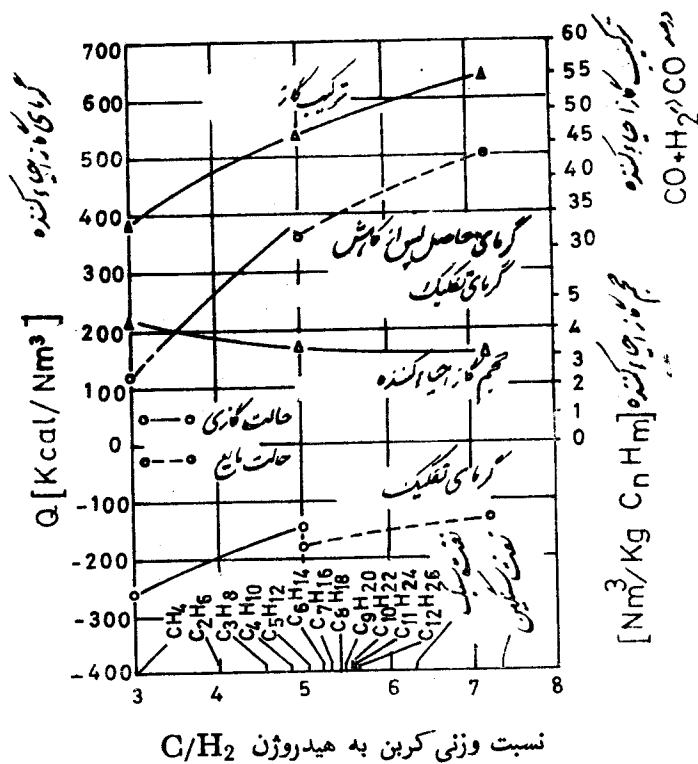
همانطور که ملاحظه می شود نسبت وزنی کربن به هیدروژن در متان برابر ۳ است . این نسبت با

افزایش وزن مولکولی هیدروکربورها افزایش می یابد . برحسب اینکه هیدروکربورها به چه گازهایی تفکیک

شوند ، گرمای تفکیک ، گازیس از عملکرد تفکیک و غیره براساس تعادل ترمودینامیکی تغییر می کند .

همانطور که در قسمت فوق تفکیک متان مورد بحث قرار گرفت سایر هیدروکربورها نیز می توانند در شرایط

ویژه تفکیک گشته ولی شرایط تعادلی فرق می کند . شکل ۱۷ صورت شماتیک این تغییرات را نشان می دهد .



شکل ۱۷ - تولید گازی احیاء کننده از هیدروکربورها با اکسیژن

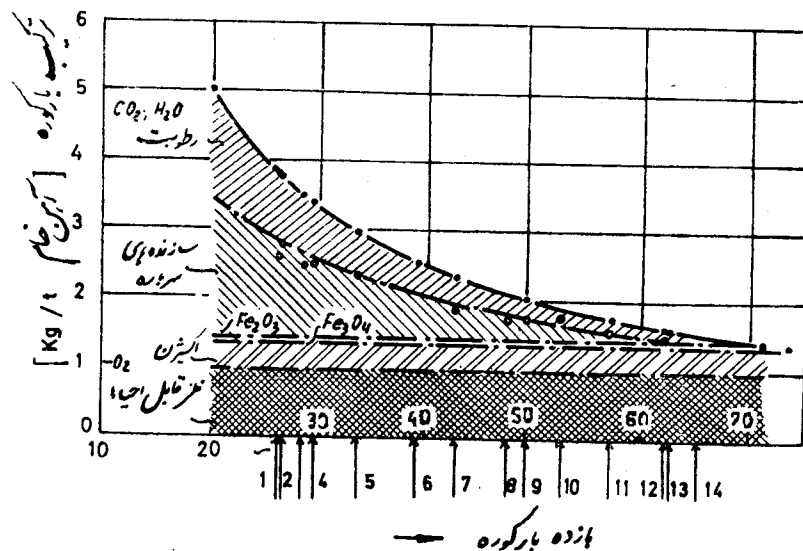
بیان حرارتی بار کوره و عامل احیاء کننده

بار کوره برای تولید آهن خام می تواند از ترکیبات مختلف کانه سازنده های سرباره و سازنده های فرار (CO_2 ، رطوبت جذبی و ساختمانی) تشکیل گردد.

در شکل ۱۸ مقدار و ترکیب بار کوره بازا یک تن آهن خام تولید شده برحسب درصد بازدهی بار کوره داده شده است. این مقدار طبق تعریف برابر $\frac{100 \times \text{وزن آهن مذاب}}{\text{وزن بار کوره}}$ بوده و متناسب با مقدار آهن کانه می باشد که مقدار تئوری آن برای کانه های مختلف دنیا بوسیله Mintrop محاسبه گردیده است.

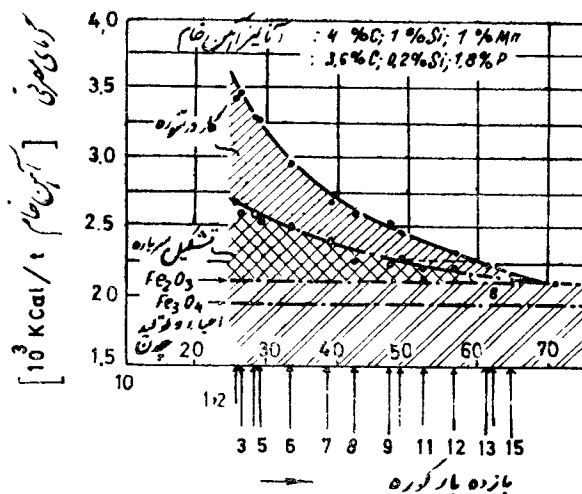
همچنین مقدار تئوری گرمای لازم برای احیاء و ذوب بار کوره بازا یک تن آهن خام برحسب درصد بازده بار کوره محاسبه شده که در شکل ۱۹ نشان داده شده است.

خاطرنشان می سازد که مقدار واقعی انرژی لازم برای احیاء، تشکیل چدن، تشکیل سرباره و انرژی مصرفی در تنوره (کارتنوره) به مراتب بیشتر از مقدار تئوری محاسبه شده می باشد. زیرا سوختها و گازهای احیاء کننده بهیچ وجه کاملاً مورد استفاده قرار نگرفته و در بهترین شرایط بازده آنها بر اساس تعادل شیمیائی استوار می باشد.



شکل ۱۸ - ترکیب بارکوره (کانه‌های مختلف دنیا) برحسب درصد بازده آنها

ماخذ ه صفحه ۲۱۰



شکل ۱۹ - گرمای لازم برای بارکوره (کانه‌های مختلف دنیا) برحسب درصد بازده آنها

ماخذ ه صفحه ۲۱۱

همانطور که اشاره شد، برای تولید یک تن آهن از لحاظ تئوری ۶۰۲ مترمکعب گاز CO ، H_2 ویا مخلوطی از آنها لازم می‌باشد. ولی عملاً مقدار گاز CO ، H_2 ویا مخلوطی از آنها که لازمست به مراتب بیشتر از مقدار مذکور بوده و همانطور که اشاره گردید براساس تعادل ترمودینامیکی تابعیست از درجه حرارت و غیره. مثلاً هرگاه عملکرد در دو مرحله و در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد انجام گردد بایستی حداقل ۱۰۸۰ مترمکعب گاز مصرف گردد.

شماره	نوع کانه های مختلف دنیا	رطوبت %	Fe %	Mn %	P %	S %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %
۱۰	Brasil	۱۰۰	۶۸۷۲	۰۰۰۶	۰۰۰۲۴	۰۰۰۱۰	۰۰۵۳	۰۰۸۳	۰۰۳۰	۰۰۱۰
۱۳	Venezuela	۷۷۸	۵۹۹۶	۰۰۰۴	۰۰۱۱	۰۰۰۳	۰۰۸۱	۱۰۵۰	۰۰۲۸	۰۰۱۰
۱۴	Kiruna	۱۰۲	۵۸۷۲	۰۰۱۱	۱۰۶۹	۰۰۰۲	۴۷۳۱	۱۰۰۸	۶۷۳۲	۱۰۲۸
۱۲	Port. Ind.	۶۷۱	۵۴۷۲	۰۰۴۱	۰۰۰۵۳	۰۰۰۴	۲۷۲۰	۷۷۶۰	۰۰۴	۰۰۱۳
۷	Wabana	۱۰۵۲	۴۹۷۳	۰۰۱۷	۰۰۹۲	۰۰۳۷	۱۳۷۱۰	۵۷۸۸	۲۷۳۰	۰۰۷۱
۵	Fordingham	۱۰۰۷	۲۲۷۷	۰۰۹۶	۰۰۳۱	۰۰۱۶	۸۷۱	۵۷۱	۱۸۷۲	۱۰۰
۶	Rouge	۴۷۲	۴۳۷۰	۰۰۰۳	۰۰۴۹	۰۰۰۴	۱۶۷۰۴	۶۷۶۸	۰۰۳۸	۰۰۱۳
۹	Mesabi	۱۳۷۱۷	۵۱۷۴	۰۰۶۲	۰۰۰۵۲	—	۶۷۰۶	۱۰۵۱	۰۰۰۹	۰۰۰۸
۱۱	Gellivara	۱۰۳	۵۶۷۹	۰۰۰۶	۰۰۸۰	۰۰۰۹	۹۷۲۴	۲۷۳۸	۳۷۰۰	۱۰۷۸
۱۰	Marampa	۶۷۸	۵۰۰۸	۱۰۵۱	۰۰۰۳۴	۰۰۰۶	۴۷۴۷	۹۷۰۰	۰۰۳۷	۰۰۱۰
۸	Eisenfeld	۱۰۷	۴۱۷۸	۰۰۲۰	۰۰۱۱	۰۰۰۹	۸۷۲۳	۲۷۰۲	۹۷۰۴	۰۰۹۴
۴	Minette (Lux.)	۹۷۹	۲۳۷۰	۰۰۱۸	۰۰۵۱	۰۰۰۰	۱۰۰۳۴	۴۷۴۷	۱۹۷۷۹	۰۰۸۱
۳	Salzgitter	۱۳۷۳	۳۲۷۹	۰۰۱۰	۰۰۴۷	۰۰۲۰	۱۴۷۴۳	۶۷۲۸	۲۷۹۴	۱۰۵۹
۱	Echte	۶۷۴	۲۳۷۶	۰۰۱۲	۰۰۴۹	۰۰۱۰	۱۱۷۸۷	۸۷۳۳	۱۷۷۶۹	۱۰۹۷
۲	Nordhamton	۱۰۰۲	۳۲۷۰	۰۰۲۴	۰۰۶	۰۰۱	۴۱۷۷۰	۶۷۱۰	۲۷۷	۰۰۴

در بیلان حرارتی روش Purofer (شکل ۲۰) با وصف اینکه $1/74 \times 10^6$ کیلوکالری گرمای واکنش برای تولید یک تن آهن اسفنجی (معادل ۵۸۲ مترمکعب گاز $CO + H_2$ می باشد) لازم است، مع الوصف ۵۸۴ مترمکعب گاز طبیعی با آنتالپی ۸۰۰۰ کیلوکالری بازاء یک مترمکعب مصرف می گردد که انرژی آن برابر:

$$[کیلوکالری] \quad 0.84 \times 8000 = 4/67 \times 10^6$$

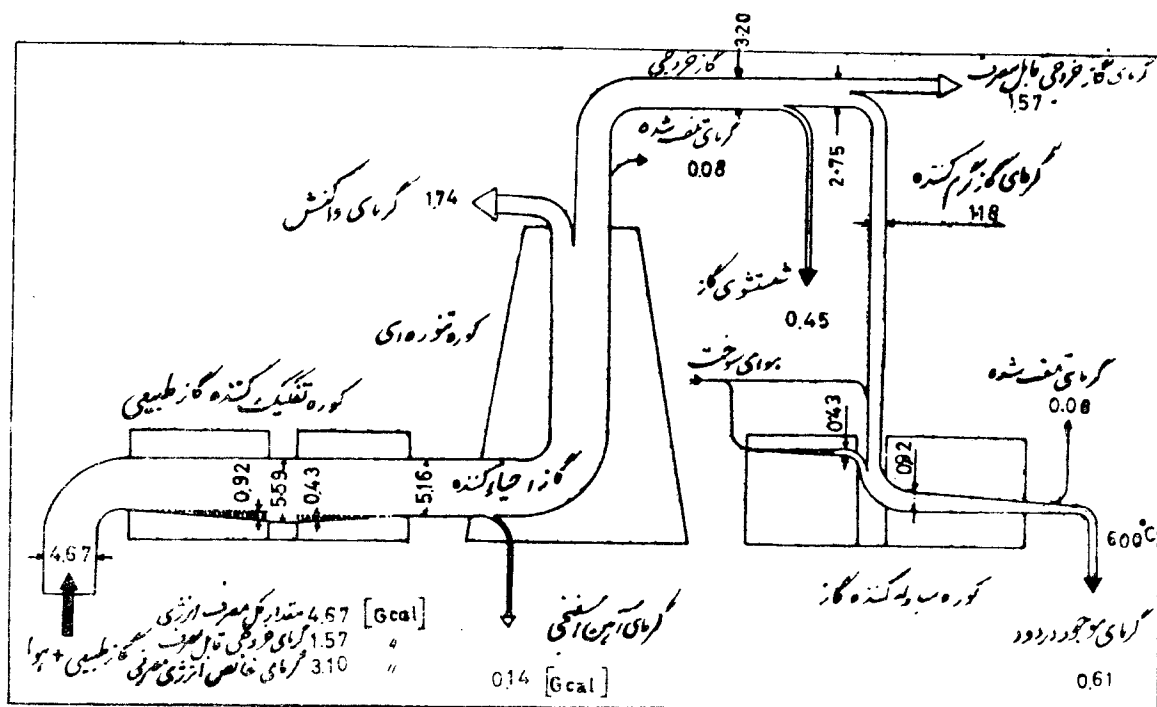
می باشد. میزان بهره از گاز مصرف شده برای احیاء برابر $37/2 = \frac{1/74 \times 10^6}{4/67}$ درصد می باشد. گرمای موجود در ۲۳۰۴ مترمکعب گاز خروجی از راکتور در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد و آنتالپی ۱۱۹۷ کیلوکالری بازاء یک مترمکعب برابر است با:

$$[کیلوکالری] \quad 2304 \times 1197 = 2/76 \times 10^6$$

از این گرما فقط $1/07 \times 10^6$ کیلوکالری قابل مصرف مجدد در خارج از راکتور است. بنابراین کل انرژی مصرف شده خالص برای تولید یک تن آهن برابر:

$$[کیلوکالری] \quad 4/67 \times 10^6 - 1/07 \times 10^6 = 3/1 \times 10^6$$

می باشد.



شکل ۲۰ - بیلان حرارتی روش Purofer ماخذ ۸ صفحه ۱۰

قابل تذکر اینکه طبق واکنش ۱۹ (جدول ۲) :



میزان گاز تفکیک شده $\text{CO} + \text{H}_2$ با در نظر گرفتن شرایط تعادل بر مراتب از گاز طبیعی (CH_4) بیشتر می باشد. چه طبق واکنش فوق بازاء یک مول CH_4 چهار مول CO و H_2 تولید می گردد. ولی مقدار واقعی گاز طبیعی بستگی به شرایط تعادل دارد.

روند کار و شرایط ویژه احیاء مستقیم کانه های آهن بروش HYL با گاز طبیعی

در اینجا از نظر روشن شدن مطلب یکی از روشهای تولید آهن اسفنجی با گاز طبیعی باختصار تشریح می گردد. بدون شک بعد از بررسی تئوری فیزیکی احیاء مستقیم، ویژگی های این روش بر ایمان معلوم خواهد بود.

تولید آهن اسفنجی با گاز طبیعی تفکیک شده در کارخانه Hojalata Y Lamina در Monterrey مکزیک از سال ۱۹۵۸ انجام می گیرد که بروش HYL معروف است. ظرفیت نخستین بخش این کارخانه در سال ۱۹۵۸ در حدود ۳۸۵ تن در ۲۴ ساعت بوده که در سال ۱۹۶۲ به ۵۰۰ تن در ۲۴ ساعت رسیده است. روند کار در این روش غیر مداوم می باشد (شکل ۲۱).

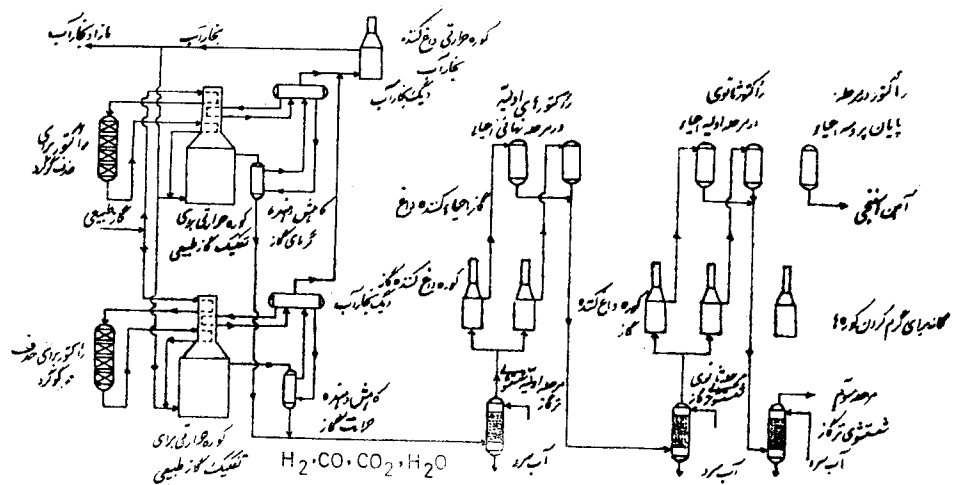
گاز طبیعی قبل از ورود به کوره های حرارتی جهت تفکیک گرم گشته و وارد رآکتور هائی می شود که حذف گوگرد انجام می پذیرد، گاز بعد از گرم شدن مجدد با دو برابر مقدار استکیومتریک بخار آب که تا دمای ۴۳۰ درجه سانتیگراد گرم شده مخلوط گشته وارد کوره حرارتی می گردد و در مجاورت کاتالیزا- تور هائی عمل تفکیک در دمای ۵۸۰ درجه سانتیگراد انجام می پذیرد که بشدت اندوترمیک می باشد (واکنش ۱۹ جدول ۲). گاز بدست آمده جهت سرد شدن از یک دیگ حرارتی عبور داده شده که دمای آن تا ۲۳۰ درجه سانتیگراد کاهش می یابد. سپس این گاز برای خنک کردن آهن اسفنجی بکار می رود که در این صورت دوده موجود در گاز بروی آهن اسفنجی رسوب می کند.

سپس شستشوی مرطوب انجام می گیرد و بخار آب و گاز کربنیک آن شسته می شود. بعد از آن گاز برای داغ شدن از یک کوره لوله ای گذشته و دمای آن به 800°C می رسد اما برای احیاء دمای ۱۰۰۰ تا 1250°C مورد نظر است.

افزایش دمای گاز از ۸۰۰ تا ۱۰۰۰ و یا ۱۲۵۰ درجه سانتیگراد با سوختن مقداری از گاز احیاء کننده عملی می گردد که در این صورت درجه اکسید کنندگی به $\eta = 12$ درصد می رسد. این گاز برای

مرحله نهائی احیاء به رآکتورهائی که کانه موجود در آن در مرحله نیمه احیاء شده می باشد ، وارد می گردد . گاز نیمه مصرف شده پس از خروج از رآکتور مجدراً تحت شستشوی ثانوی قرار می گیرد تا بخار آب حاصل از واکنش احیاء آزاد گردد . این گاز مجدداً گرم شده و به رآکتورهای ثانوی که تازه بارگیری شده و در مرحله اولیه احیاء می باشد ، آمیزش می کنند . گاز خروجی از این رآکتور جهت گرم کردن کوره های حرارتی بکار می رود . ولی از آنجائیکه گرمای نهان این گاز برای احتیاجات روند گرمائی کافی نیست ، لذا باید گاز تازه بآن افزوده گردد .

هر دوره کار در این روش غیر مداوم ۰ ساعت بطول می انجامد : نیمساعت برای بارگیری رآکتور ، دو ساعت برای مرحله اولیه احیاء کانه تازه با گاز نیمه مصرف شده ، دو ساعت برای مرحله نهائی احیاء کانه نیمه احیاء شده با گاز احیاء کننده تازه و نیمساعت برای خالی کردن آهن اسفنجی حاصل با درجه حرارت 700°C .



شکل ۲۱ - روش تفکیک و روال گاز در روش HYL بصورت شماتیک ماخذ ۲۰ صفحه ۱۴

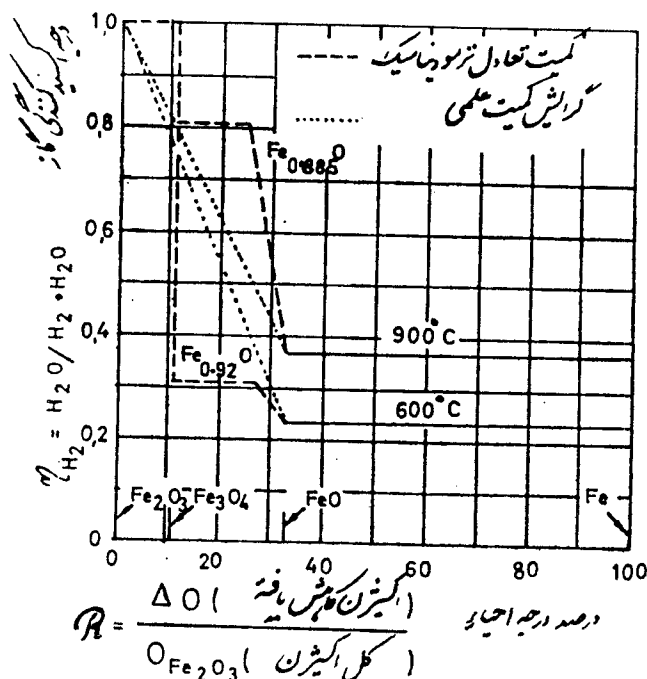
در روش HYL بارگیری ، پیش احیاء ، احیاء نهائی ، سرد کردن آهن اسفنجی و باردهی با پشت سرهم قراردادن چهار رآکتور مطابق شکل ۲۱ انجام می گیرد .

مصرف گاز نه فقط مربوط به روش احیاء با گازیکه درجه اکسید کنندگی آن پس از تفکیک بالا می باشد ($\eta = 9/5$) و همچنین درجه حرارت گرم کننده های گاز که محدود است ، بلکه بوسیله بازده شیمیائی گاز نیز (با ساکن بودن بار کوره) تعیین می گردد .

درجه اکسید کنندگی گاز کوزه نباید از کمیت های تعادل ترمودینامیکی بیشتر شود . در شکل ۲۲ برای سیستم Fe-O-H ویژگی های احیاء (درجه اکسید کنندگی گاز در حالت تعادل ترمودینامیکی و درجه اکسید کنندگی گاز در شرایط عمل) تعیین گردیده است .

شرائط ویژه کارخانه (HYL) Hojalata Y Lamina در Monterrey مکزیک

۶۰۰ تا ۶۴۰ تن در ۲۴ ساعت	کاربرد کانه
۶۰ تا ۶۶ درصد آهن	ترکیب کانه
۴۳۰ تا ۴۶۰ تن در ۲۴ ساعت	آهن اسفنجی حاصل
۸۰ تا ۹۰ درصد آهن	ترکیب آهن اسفنجی
۸۰ تا ۹۰ درصد	میزان متوسط درجه احیاء آهن اسفنجی
۳۸۰ تا ۴۰۰ تن در ۲۴ ساعت	مقدار کل آهن
۴ با گنجایش ۱۰۰ تن کانه برای هر یک	تعداد رآکتورها جهت احیاء
۵ عدد	تعداد رآکتورهای حرارتی برای تفکیک گاز طبیعی
۵۶۰ تا ۵۸۰ مترمکعب بازاء هر تن آهن	مصرف گاز طبیعی
$1\% \text{H}_2\text{O}$ و $8\% \text{CO}_2$ و $5\% \text{CH}_4$ و $13\% \text{CO}$	درصد ترکیب گاز پس از تفکیک
و $73\% \text{H}_2$	درجه اکسید کنندگی گاز پس از تفکیک
$\eta = 9/0\%$	آب مصرفی
۴ - مترمکعب بازاء هر تن آهن	ساعت کار لازم
نیمساعت بازاء هر تن آهن	زمان لازم برای هر دور کار تولید آهن اسفنجی
پنج ساعت	افزایش فشار درون رآکتورها در مرحله فشار نسبت به فشار خارج
۳۵ آتمسفر	کلیه خرج کارخانه برای تولید آهن اسفنجی
۳۲۰۰ ریال بازاء هر تن آهن (در سال ۱۹۶۲)	در حدود
در صورتیکه قیمت گاز طبیعی در حدود ۳۵۲ ر.	
ریال بازاء هر متر مکعب باشد.	

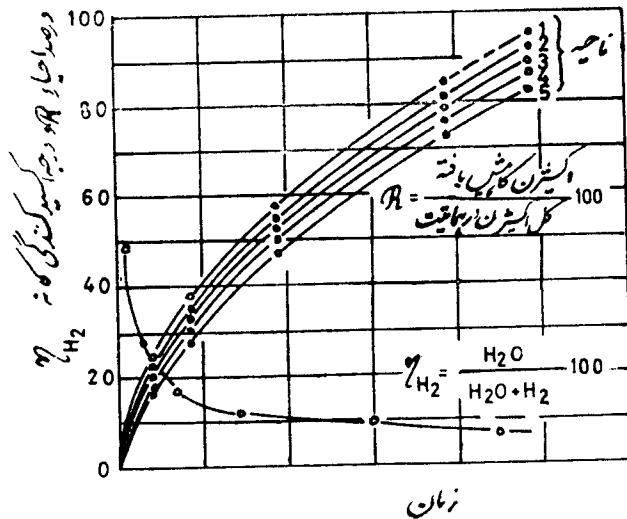


شکل ۲۲ - تعادل در سیستم $Fe_xO_y/H_2/H_2O$ در دمای ۶۰۰ و ۹۰۰ درجه سانتیگراد

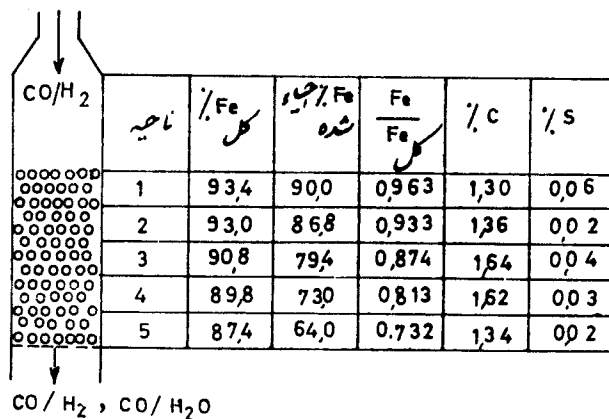
ساخته ۸ صفحه ۱۵

گاز احیاء کننده در منطقه فوقانی رآکتور که برای احیاء وستیت به آهن کافیت، در ناحیه تحتانی رآکتور میتواند مائیتیت و یا همتایت را احیاء کند. (با شکل ۱ تا ۴ مقایسه گردد) هرگاه کانه نیمه احیاء شده در یک رآکتور به وستیت و یا حتی قسمتی به آهن احیاء گردد، امکان کاربرد مجدد گاز وجود ندارد. درجه احیاء کانه در طول رآکتور از بالا تا پائین تغییر می کند. با افزایش زمان احیاء میزان متوسط درجه احیاء افزایش می یابد ولی بالعکس بهره شیمیائی از گاز حاصله کاهش می یابد زیرا درجه اکسید کنندگی این گاز (η_{H_2}) بر حسب زمان بیشتر می شود. در زیر برای روشن شدن مطلب در شکل ۲۳ و ۲۴ رآکتور را به پنج منطقه تقسیم و درجه احیاء کانه و درجه اکسید کنندگی گاز در مناطق مختلف آن در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد آورده شده است.

از شکل ۲۴ چنین برداشت می گردد که برای رسیدن به درصد احیاء بالا مدت زمان آن طولانی بوده تا در نتیجه بازده گاز هیدروژن حاصل (η_{H_2}) کم شود. عملاً زمان احیاء بدلائل اقتصادی محدود می باشد. بعلاوه اختلاف فاحش درجه احیاء کانه هادراین روش کاربرد فرآورده های آن در کوره قوس الکتریکی، بخصوص در صورت کار مداوم کوره با مشکلاتی مواجه می گردد.



شکل ۲۳ - تغییرات درجه احیاء تیله‌هائی از هماتیت بقطر ۳۱ میلی‌متر با هیدروژن در یک رآکتور ایزوترم با دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد و فشار یک اتمسفر که شامل ناحیه باشد
 ساخت ۲۰ صفحه ۱۵

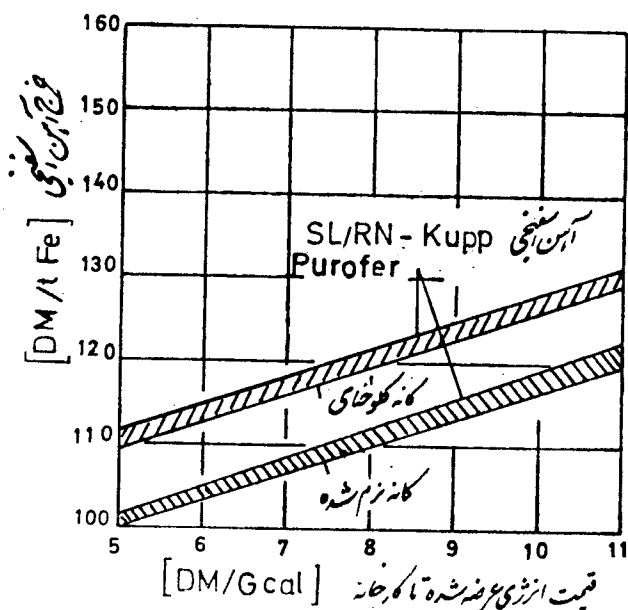


شکل ۲۴ - تعیین درصد فلز تولید شده در ناحیه‌های مختلف رآکتور در روش HYL در صورتیکه زمان توقف ۰٫۸ ثانیه باشد .
 ساخت ۲۰ صفحه ۱۵

امکان کاربرد روش احیاء مستقیم کانه‌های آهن از دید اقتصادی

اسروزه صدها روش تولید آهن خام ، چدن و فولاد خام وجود دارد که فقط چندین روش آن در چهار چوب صنعتی و یا نیمه صنعتی پیاده شده است (دیدنی کوتاه به روشهای تولید آهن خام و چدن ۲۷) . انتخاب روش تولید آهن ، گذشته از جنبه سرمایه‌گذاری تابع نوع و قیمت انرژی عرضه شده و ویژگیهای کانه می‌باشد .

در شکل ۲۵ تغییرات هزینه تولید آهن اسفنجی برحسب قیمت انرژی عرضه شده و نوع آرایش کانه‌ها نشان داده شده است (یک مارک آلمانی در ۱۹۷۳ معادل ۲۸ ریال است).



شکل ۲۵ - تغییرات هزینه تولید آهن اسفنجی برحسب قیمت انرژی عرضه شده تا کارخانه در روشهای SL/RN - Krupp, Purofer
 ماخذ ۲۰ صفحه ۱۷

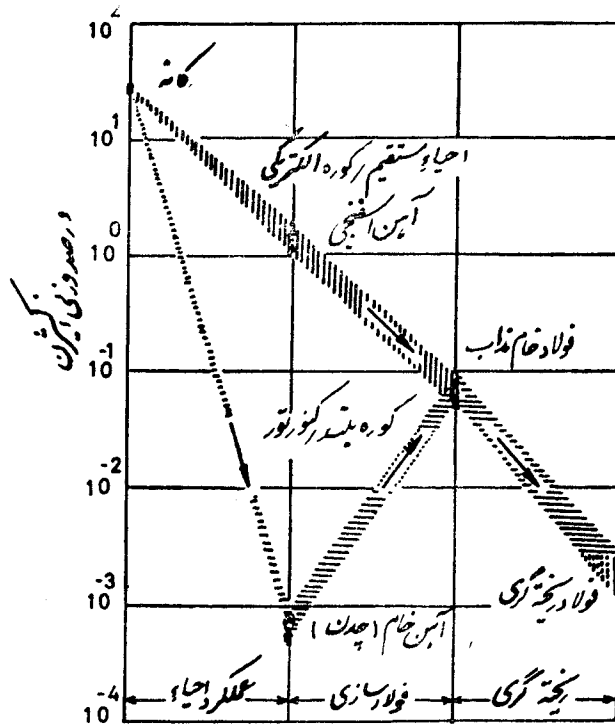
همانطور که ملاحظه می‌گردد هر گاه نوع انرژی عرضه شده و شرایط احیاء یکسان باشند، ویژگیهای مکانیکی کانه آهن (دانه بندی کانه عرضه شده) در قیمت آهن اسفنجی تولید شده، مؤثر است. مثلاً در شکل ۲۵ برتری کانه نرم شده نسبت به کانه دانه درشت بازار هرتن آهن اسفنجی ۱ مارک می‌باشد. نکته سوم در تعیین روش تولید آهن خام، کاربرد آن در مراحل بعدی فولاد سازی است که باید از دید اقتصادی مقرون بصرفه باشد.

همانطور که جدول ۷ نشان می‌دهد با مبادله کانه آهن به فولاد خام سه هدف عمده مورد نظر است:

- ۱. جدا کردن اکسیژن از آهن، ذوب آهن و ناخالصیها، جدا کردن ناخالصیهای آهن خام (چدن).
- ۲. در روش استاندارد کوره بلند / کنورتور، هدفهای اول و دوم را کوره بلند انجام می‌دهد. ولی نه تنها اکسیژن از آهن جدا می‌گردد بلکه مقدار زیادی کربن و عناصر دیگر بداخل آهن وارد می‌گردد. این افزایش ناخالصیها می‌بایستی در فرایندهای بعدی فولاد سازی در مرحله پالایش برطرف گردد.
- ۳. در روش کوره بلند / کنورتور و احیاء مستقیم / کوره الکتریکی مقایسه شده است.

جدول ۴ - روشهای تولید فولاد خام از کانه آهن

انرژی مورد لزوم		روشهای متالورژی آهن		هدف
روش ب	روش الف	ب - تولید آهن اسفنجی	الف - تولید چدن	
گاز طبیعی	کک	HYL Purofer Midrex	کوره بلند	۱ - جدا کردن آهن از اکسیژن
برق	کک	کوره قوس الکتریکی	کوره بلند	۲ - ذوب آهن و جدا کردن ناخالصیها
—	برق برای تولید اکسیژن	غیر ضروری	کنورتور	۳ - جدا کردن عناصر همراه آهن C, Si, Mn, S



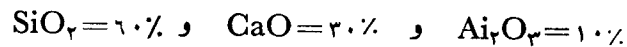
شکل ۲۶ - تغییرات پتانسیل اکسیژن بصورت شماتیک در صورت تولید فولاد از کانه آهن

ماخذ ۲۰ صفحه ۱۸

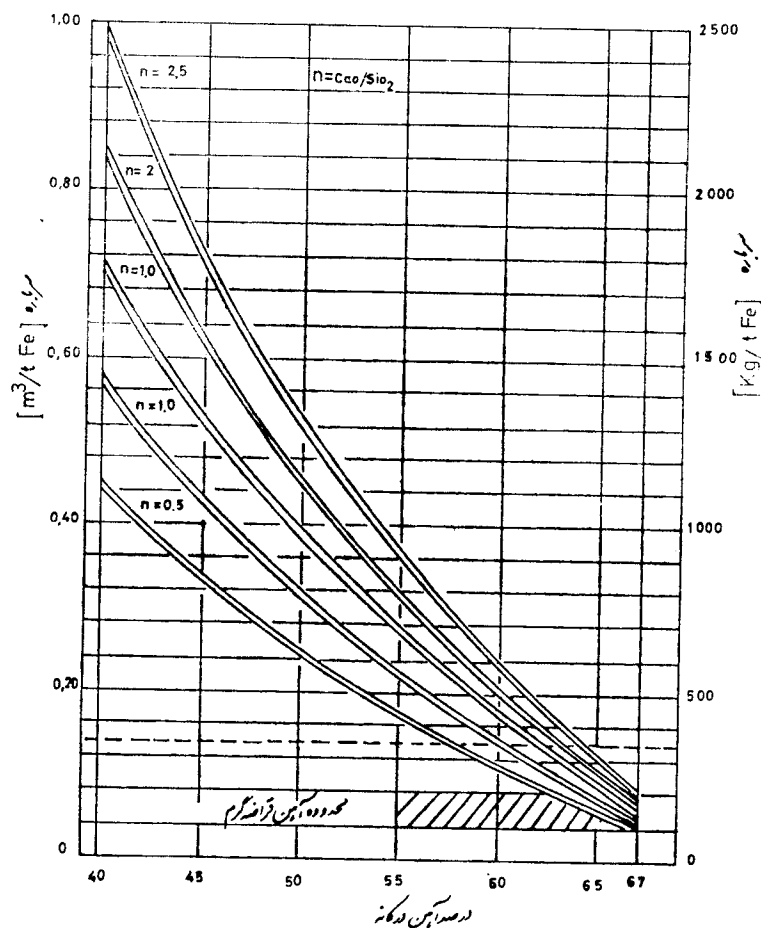
در روش تولید آهن اسفنجی مرحله اول یعنی جدا کردن اکسیژن از آهن انجام می‌پذیرد و ذوب آهن و جدا کردن گانگ کانه باید در فرایندهای بعدی انجام گیرد. هرگاه درصد گانگ آهن اسفنجی بالا باشد، آهن اسفنجی برای کاهش میزان کک مصرفی در کوره بلند بکار رفته و یا در کوره مارتن زیمنس بعنوان آهن قراضه مصرف گردیده و یا در کوره الکتریکی ذوب می‌گردد.

در شکل ۲۷ مقدار سرباره تولید شده در کوره زیمنس مارتن برحسب اندیس بازی آهن کانه برای

تولید ۱۰۰ درصد آهن آورده شده است (در صورتیکه ترکیب گانگ کانه :



باشد .

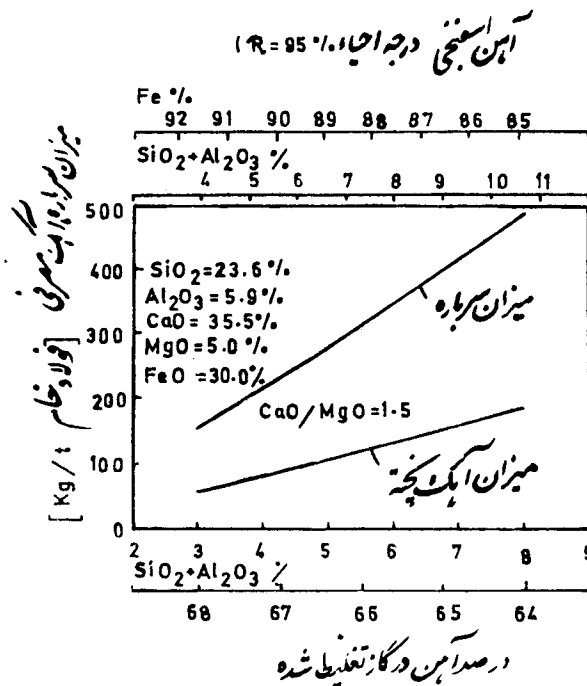


شکل ۲۷ - مقدار سرباره تولید شده در کوره زیمنس مارتن برای تولید فولاد از آهن اسفنجی

در روش تولید آهن اسفنجی / کوره الکتریکی نیز ذوب آهن و ناخالصیها به کوره الکتریکی واگذار گردیده که بجای کک انرژی الکتریکی مورد احتیاج است. وظیفه سوم یعنی جدا کردن عناصر همراه آهن برخلاف روش کوره بلند / کنورتور نقشی را بازی نمی‌کند. در روش تولید آهن اسفنجی کاهش اکسیژن کانه تا فولاد خام از طریق مستقیم انجام می‌گردد.

درمقایسه دو روش کوره بلند / کنورتور و احیاء مستقیم / کوره الکتریکی فقط بجای قسمتی از کک مصرفی در کوره بلند که برای گرمای واکنش ضروری است می توان انرژی الکتریکی مصرف کرد و بقیه آن بوسیله گازهای احیاء کننده تامین می گردد.

در روش تولید آهن اسفنجی، کوره الکتریکی علاوه بر ذوب وظیفه عمده دیگری نیز دارد و آن جدا



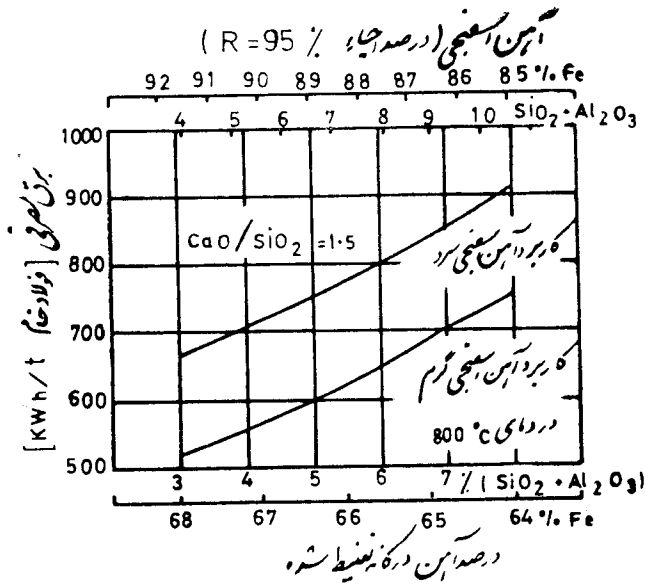
شکل ۲۸ - افزایش میزان مصرف آهک و تولید سرباره برحسب افزایش ناخالصیها

ماخذ ۲۰ صفحه ۱۹

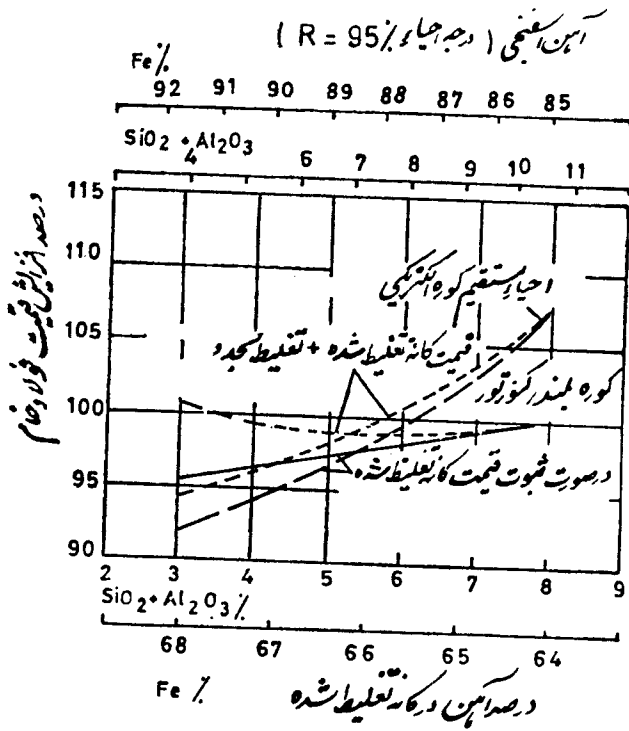
کردن ناخالصیها می باشد. از دید اقتصادی مقدار و ترکیب ناخالصیها نقش عمده ای را بازی می کنند. در شکل ۲۸ و ۲۹ میزان مصرف آهک و سرباره تولید شده و میزان برق مصرفی برای یک کانه معمولی در فولاد سازی برحسب ناخالصیها، در صورت ذوب آهن اسفنجی در کوره قوس الکتریکی آورده شده است. افزایش چشم گیر تولید سرباره برحسب افزایش ناخالصیها سبب مصرف برق زیادی می شود.

از دید اقتصادی این سؤال مطرح است که آیا جدا کردن ناخالصیها قبل از احیاء مقرون بصرفه می باشد و یا خیر؟ در شکل ۳ مقایسه قیمت فولاد تولید شده از دو روش آورده شده است.

چنانچه ملاحظه می گردد هرگاه کانه ای با ۶۴ درصد آهن احیاء گردد، تقریباً قیمت فولاد از طریق آهن اسفنجی / کوره الکتریکی ۸ درصد گران تر از تولید فولاد بطریق کوره بلند / کنورتور خواهد بود. افزایش قیمت فولاد در صورت افزایش ناخالصیها در روش تولید فولاد بطریق الکتریکی درمقایسه با تولید فولاد بطریق کنورتور بیشتر است زیرا انرژی الکتریکی خیلی گران است.



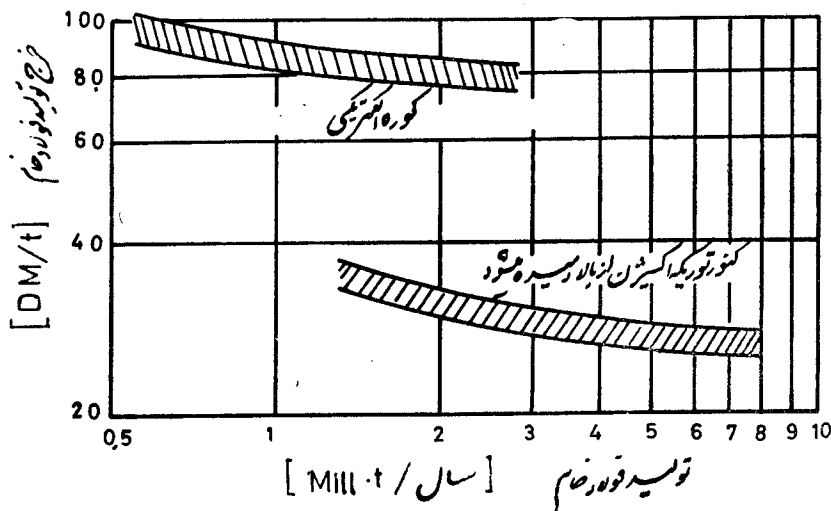
شکل ۲۹ - افزایش میزان برق مصرفی بر حسب افزایش ناخالصیها - ماخذ ۲۰ صفحه ۱۹



شکل ۳۰ - مقایسه قیمت تولید فولاد از روش کوره بلند / کنورتور و روش احیاء مستقیم / کوره الکتریکی

ماخذ ۲۵ صفحه ۲۰

بیجا نیست که به تغییرات قیمت فولاد تولید شده برحسب میزان تولید نیز اشاره‌ای گردد. همانطور که می‌دانیم هرچه میزان تولید بیشتر باشد (البته در چهار چوب امکانات صنعتی) خرج تولید کمتر خواهد بود. شکل ۳۱ مقایسه تغییرات هزینه فولاد برحسب میزان تولید را نشان می‌دهد.



شکل ۳۱ - مقایسه هزینه تولید فولاد خام در روشهای کوره الکتریکی و کنورتوریکه با اکسیژن کاری کند

ماخذ ۲۶ شکل ۲۶

با در نظر گرفتن بند الف و ب بطور کلی از دید اقتصادی روشهای تولید مستقیم آهن اسفنجی در شرایط ذیل می‌تواند بکار برده شود:

الف - افزایش قیمت‌ها و موازات آن سرمایه‌گذاری برای دستگاههای متالورژی روز بروز افزایش می‌یابد (شکل ۳۲). مقایسه خرج تاسیسات برای تولید آهن خام از دو روش کوره بلند / کنورتور و احیاء مستقیم / کور الکتریکی.

ب - میزان کک مصرفی و قیمت آن در کوره بلند روز بروز افزایش یافته در صورتیکه بالعکس قیمت گاز طبیعی کاهش می‌یابد (شکل‌های ۳۳ و ۳۴).

۱ - هرگاه کمبود ذغال کک برای تولید آهن خام در کوره بلند و همچنین کمبود یا گرانی برق باعث عدم کاربرد کوره تنوره دار الکتریکی باشد.

۲ - هرگاه بعلاوه ظرفیت محدود فولاد سازی باید از سرمایه‌گذاری برای تولید آهن خام در کوره های تنوره دار الکتریکی اجتناب ورزید.

۳ - هرگاه گاز طبیعی و یا نفت ارزان در دسترس باشد.

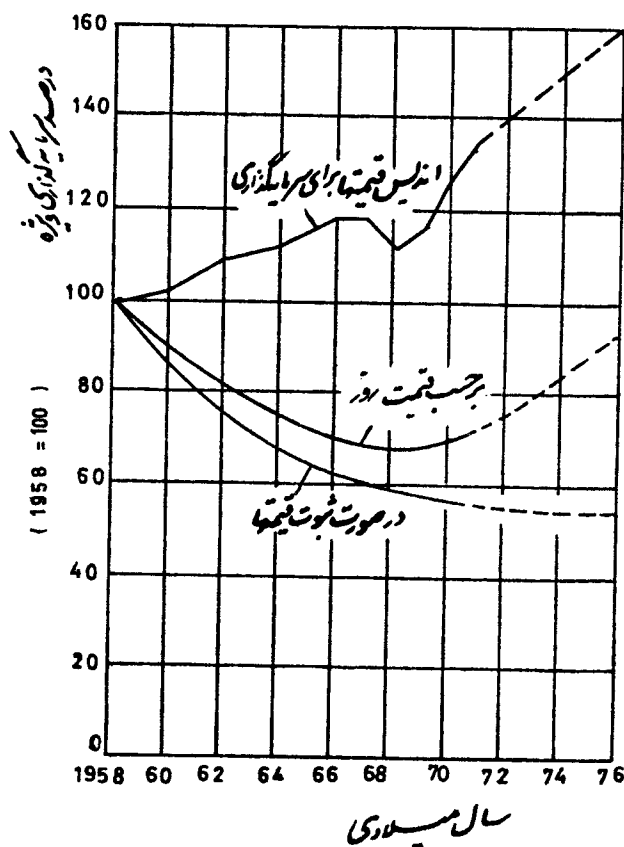
۴ - هرگاه کانه‌های ارزان و غنی از آهن موجود است.

کاربرد روشهای تولید آهن اسفنجی گذشته از تعداد آن که روز بروز افزایش می یابد، از نظر افزایش تولید نیز حائز اهمیت می باشد.

تا اواخر سال ۱۹۷۲ میلادی کلیه روشهای تولید آهن خام بجز روش تولید چدن در کوره بلند، ۵ میلیون تن آهن اسفنجی در سال تولید کردند. ولی این روشها هنوز با مشکلات زیادی روبرو هستند که ذکر آنها از حوصله این مقاله خارج است.

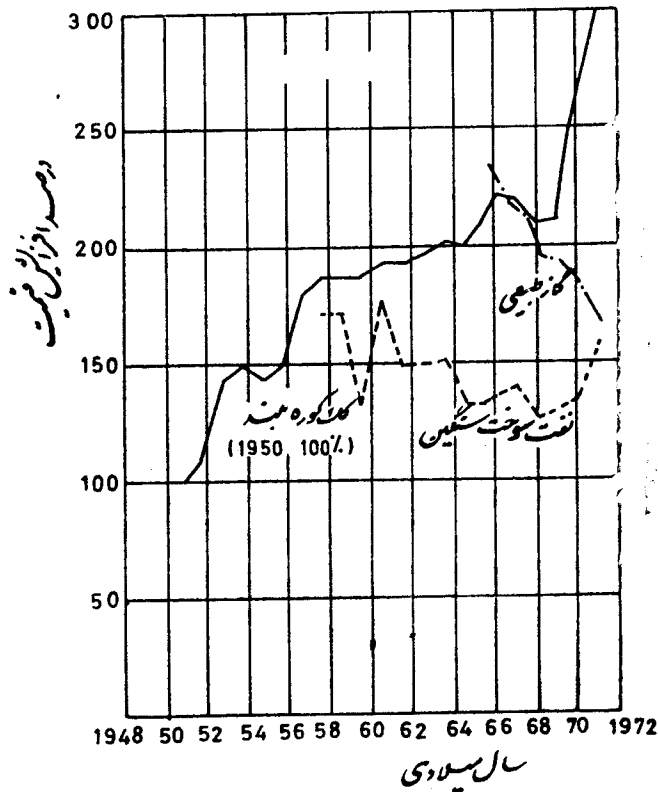
شکل ۳۰ مسیر تکاملی روشهای مختلف تولید فولاد، آهن خام، فولاد بروش کمورتور با اکسیژن، فولاد الکتریکی و تولید آهن بروش احیاء مستقیم در دنیا آورده شده است.

همانطور که از شکل ۳۰ برداشت می گردد تولید آهن خام بروش احیاء مستقیم در آینده ای نزدیک قوسی جهشی خواهد داشت.

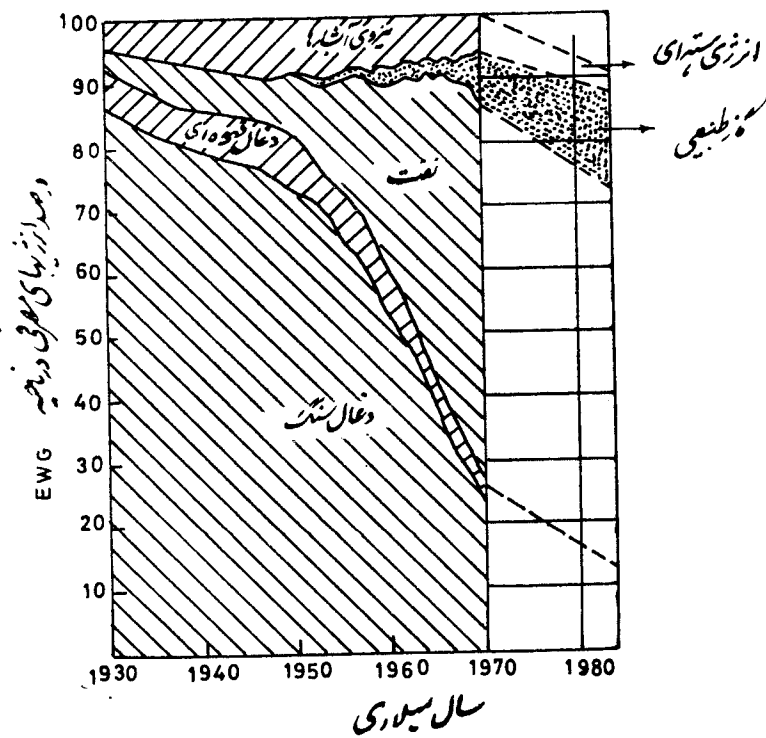


شکل ۳۲ - سرمایه گذاری ویژه برای دستگاههای ستالورژی کلاسیک

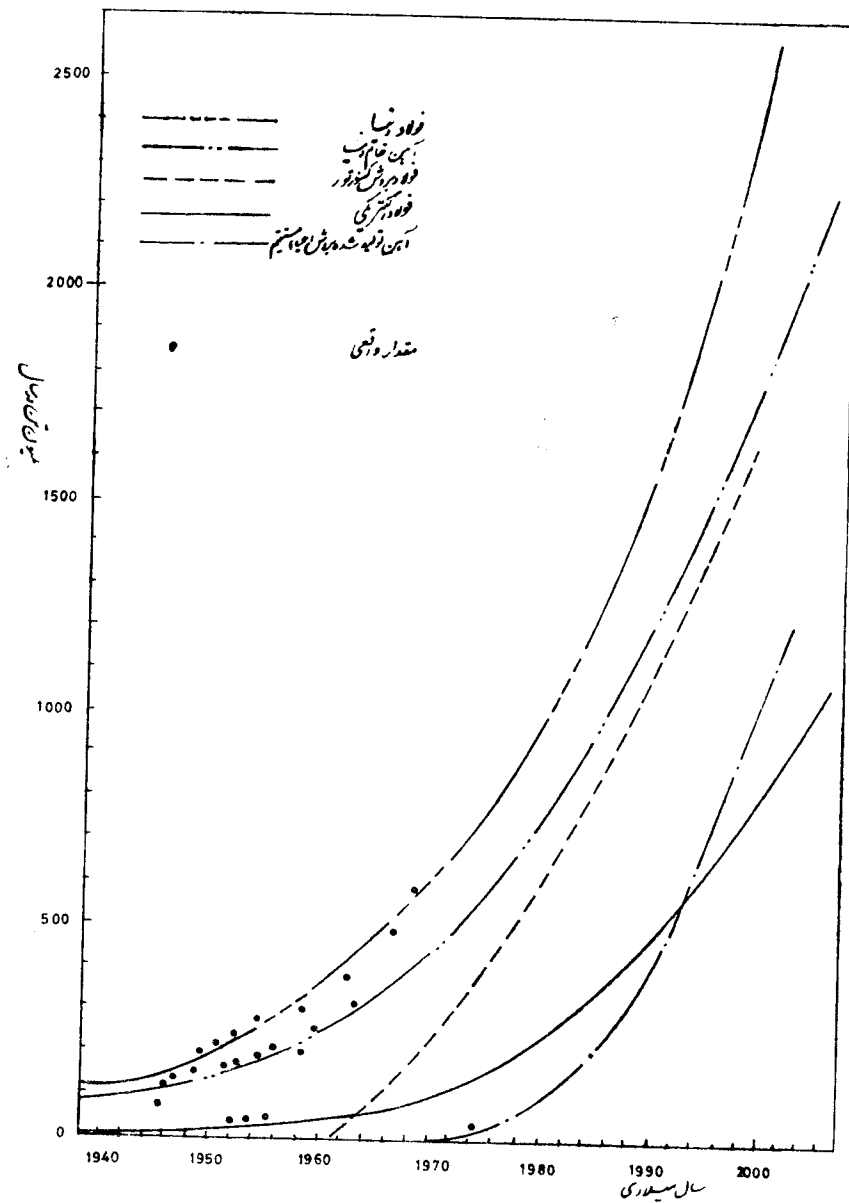
ماخذ ۲۶ شکل ۱۶



شکل ۳۳ - مقایسه تغییرات انرژیهای مختلف هر گاه محل تحویل آنها شهر Ruhr در آلمان
فدرال باشد
ماخذ ۲۶ شکل ۷



شکل ۳۴ - درصد مصرف انرژیهای گوناگون در ناحیه EWG
ماخذ ۲۶ شکل ۸



شکل ۳۰ - میر تکاملی تولید آهن و فولاد بروشهای مختلف

ماخذ

- 1 - D. N. Vedensky . L. W. Smith Congrès international sur la prodction et l'utilisation des minerais rduits. Evian (France) , 29 - 30 et 31 Mai 1967
- 2 - E. Q. Dahi Congrès international sur la production et l'utilisation des minerais reduits. Evian (France) , 29 - 30 et 31 Mai 1967
- 3 - K . Tsjihata , Y . Fukagawa , I . Mitoma , S . Hashimoto Congrès iuternational sur la production et l' utilisation des minerais reduits . Evian (France) , 29 - 30 et 31 Mai 1967
- 4 - M. E. Volin , J. C. Nigro , W. A. Hockings Congrès international sur la production et l' utilisation des minerais reduits. Evian (France) , 29 - 30 et 31 Mai 1967
- 5 - L. von Bogdandy , H . J. Enge11 Die Reduktion der Eisenerze , Springer - Verlag , Stahleisen Düsseldorf 1967.
- 6 - G. Meyer , R. Wetzell Techn. Mitt . Krupp Werkberichte 30 (1972) 19 .
- 7 - H. W. Gratkowski Stahl und Eisen 7 (1960) 397 .
- 8 - H. D. Pantke , G. H. Lange International Symposium Direkt Reduktion Bukarest 18 - 23 Sep. 1972
- 9 - C. E. Falk Congrès international sur la production et l'utilisation des minerars reduits. Evian (France) , 29 - 30 es 31 Mai 1967
- 10 - S. Eketorp Congrès international sur la production et l' utilisation des minerais réduits. Evian (Erance) , 29 - 30 et 31 Mai 1967
- 11 - J. M. Bertram Iron and Steel Engineer Juli (1972) 31 - 40
- 12 - C. Nabi , W. K. Lu Transaction of the Metalurgical Society of AIME 242 (1968) 2471 - 2475
- 13 - F. Jaeger , H. Winterhoff Stahl u. Eisen 5 (1962) 290 - 293
- 14 - L. von Bogdandy Stahl u. Eisen 13 (1962) 869 - 880

- 15 - H. D. Pantke , u. Pohl stahl u. Eisen 93 (1973) 184 - 199
- 16 - D . Neuschütz , I. Barin und O . Knacke Thermodynamische Gleichgewichte bei der Erzeugung von Reduktionsgasen Verein deutscher Eisenhüttenleute Bericht Nr . 86 Feb . 1970
- 17 - F. Fischer , H. Tropsch Brennstoff Chemie 9 (1928) 39 - 46
- 18 - O. Kubaschewski , E . L . Evans und C . B . Alcock Metalurgical Thermochemistry Pergamon Press , London 1967
- 19 - D. Neuschütz und N. Towhidi Archive für das Eisenhüttenkunde 41 (1970) 421-426
- 20 - H. D. Pantke , G. H. Lange Thyssen Forschung sonderdruck Heft (1972) 1 - 21
- 21 - H. D. Pantke , u. Pohl Vortrag Eisenhüttenstag 1972
- 22 - W. Wenzel , H. W. Theiges Klepzig Fachberichte 4 (1966) 429 - 434
- 23 - W. Wenzel , H. W. Theiges Klepzig Fachberiche 10 (1966) 121 - 115
- 24 - W. Wenzel , H. W. Theiges Klepzig Fachberichte 3 (1969) 441 - 445
- 25 - W. Wenzel , H. F. Seeling Klepzig Fachberichte 3 (1969) 232 - 238
- 26 - L. von Bogdandy Bilder zur Vorlesungen an der TH Aachen 17. Nov. 1972
- 27

ناصر توحیدی

نشریه دانشکده فنی شماره ۲۷ صفحه ۲۳۹ تا ۲۸۲