



## تأثیر دماهای کوره احیاء میدرکس بر توازن واکنشهای ریفرمینگ درجا و کربن نشینی

پوریا منوچهری<sup>۱\*</sup>، حمزه ایزدی<sup>۲</sup>، صادق خضری پور<sup>۳</sup>، سید محمد جواد یوسفی<sup>۴</sup>

۱- کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز

۲- کارشناسی ارشد شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه پیام نور سیرجان

۳- کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد تهران جنوب

۴- کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز

\* manouchehri.pouria68@gmail.com

ارسال: اردیبهشت ماه ۱۴۰۳ پذیرش: خرداد ماه ۱۴۰۳

### چکیده

در تولید آهن اسفنجی به روش میدرکس تولید گاز احیایی درون کوره جهت کاهش فشار روی تجهیز ریفرمر به وسیله تزریق گاز طبیعی به کوره انجام می‌پذیرد. گاز طبیعی علاوه بر ریفرمینگ می‌تواند در فرایند کربن نشینی روی آهن اسفنجی نیز مشارکت کند از آنجایی که واکنشهای دیگری نیز در نشست کربن دخیل هستند و تغییرات ایجاد شده توسط هر واکنش دیگر واکنشها از جمله واکنشهای احیا را تحت تأثیر قرار می‌دهد تهیه شرایط دمایی بهینه جهت انجام این واکنشها ضروری است. با توجه به مطالعات انجام شده در این مقاله مشخص گردید با تنظیم دمای دیواره‌های کوره در محدوده دمایی بالا تر از ۷۵۰ درجه سلسیوس و تنظیم دمای بستر کوره در محدوده دمایی بالا تر از ۶۵۰ درجه سلسیوس، کمترین افت کیفیت محصول صورت می‌پذیرد و کربن محصول نیز در محدوده ۲ درصد خواهد بود.

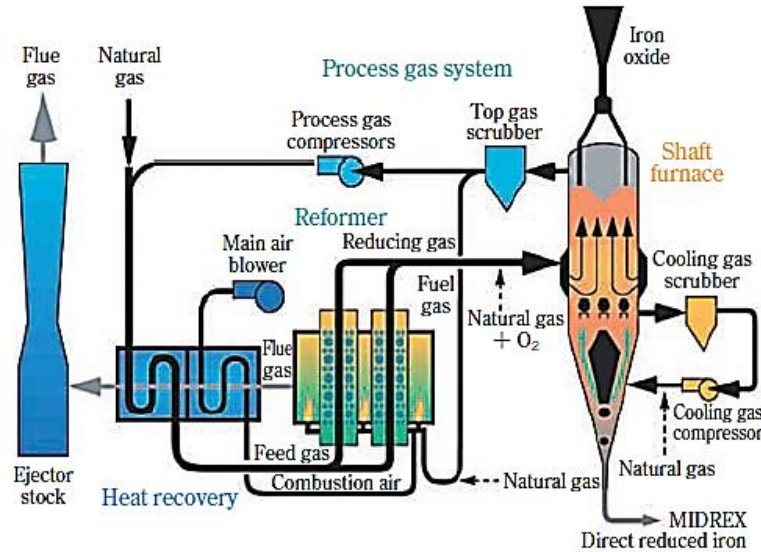
کلمات کلیدی: آهن اسفنجی، ریفرمینگ، کربن نشینی، احیاء آهن.

### ۱- مقدمه

یکی از روشهای احیاء آهن از حالت اکسیدی به آهن خالص جهت استفاده در کوره ذوب فولاد سازی روش احیا، مستقیم میدرکس است. در این روش گندله اکسید آهن در کوره عمودی به وسیله گاز احیایی داغ شامل عمدتاً منو اکسید کربن (CO) و هیدروژن (H<sub>2</sub>) طبق واکنشهای چند مرحله ای به آهن فلزی به صورت آهن اسفنجی تبدیل می‌گردد [۱].



گاز احیایی در کوره ای موسوم به ریفرمر از گذر دادن گاز خوراک حاوی ترکیب گاز متان و گاز برگشتی از کوره که حاوی مقادیر زیادی دی اکسید کربن و بخار آب است از بستر کاتالیستی به دست می آید (واکنشهای ۷ و ۸) [۲-۳]. شمای کلی فرایند تولید آهن اسفنجی به روش میدرکس در شکل ۱ قابل مشاهده است.



شکل ۱- شمای کلی فرایند تولید آهن اسفنجی به روش میدرکس [۱]

کاتالیستهای مورد استفاده در ریفرمر از نوع نیکل است. از آنجایی که آهن فلزی خود نیز در دمای بالا در مجاورت گازهای یادشده رفتار کاتالیستی از خود نشان می دهد به همین دلیل مقادیری گاز طبیعی به کوره احیا تزریق می شود تا پس از تبدیل اکسید آهن به آهن فلزی از حرارت آن جهت تولید گاز احیایی بیشتر در بستر کوره استفاده شود [۴]. در اثر تزریق گاز طبیعی، به جز فرایند به اصطلاح ریفرمینگ درجا<sup>۱</sup> طی واکنش ۹ کربن نشینی صورت می گیرد که این امر فرایند سرباره سازی در کوره ذوب را ساده تر می سازد. عمل کربن نشینی به جز با کمک متان به وسیله واکنشهای بودوارد و بیگز نیز انجام می شود (واکنش ۱۰ و ۱۱).



توازن بین واکنشهای مذکور باعث ثبات فرایند تولید آهن اسفنجی و همچنین تسلط بر کیفیت و میزان کربن محصول نهایی را در پی خواهد داشت. معیار کیفیت محصول نهایی درصد فلزشدگی یا به اختصار MD می باشد [۵].

بر اساس روابط ترمودینامیکی واکنشی پیشرفت خواهد کرد که تغییر انرژی آزاد گیبس آن منفی باشد و در بین دو واکنش، واکنشی پایدار تر است که تغییر انرژی آزاد گیبس بیشتری داشته باشد. انرژی آزاد گیبس تابعی از تغییر آنتالپی، تغییر انترپی و دمای واکنش است (معادله ۱۲).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (12)$$

با استفاده از تغییرات انرژی آزاد گیبس می توان حد توازن واکنشها را به دست آورد تا واکنشها در حالت تعادل انجام شوند تا هم واکنشهای تولید گاز احیایی صورت پذیرد و هم واکنشهای کربن نشینی و همچنین تمامی این واکنشها خلی در واکنشهای احیا ایجاد نکنند [۶-۷].

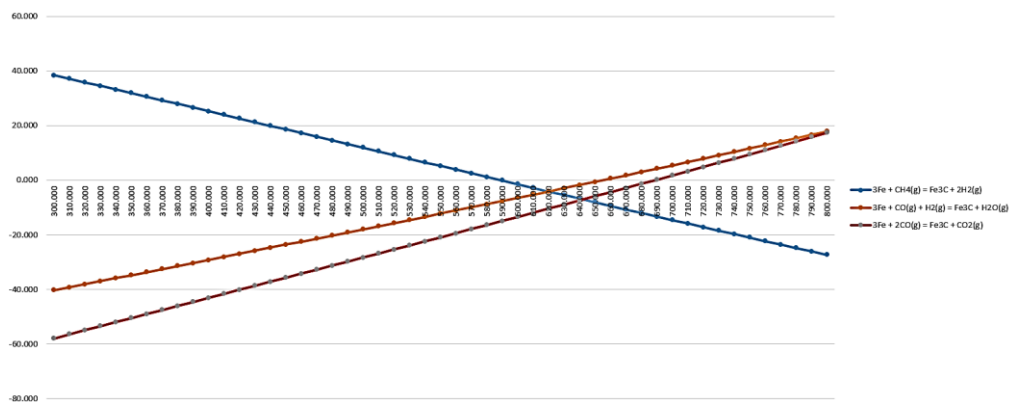
<sup>1</sup> In-situ reforming

## ۲- روش تحقیق

به منظور بررسی واکنشهای ۱ الی ۶ از داده‌های جداول ترمودینامیکی بهره برده شد [۸] و تغییرات انرژی آزاد گیبس آنها در محدوده دمایی ۳۰۰ تا ۸۰۰ درجه سلسیوس محاسبه به صورت نمودار رسم گردید. نقطه تعادل واکنشهای مختلف با در نظر گرفتن تغییر انرژی آزاد گیبس معادل با صفر مشخص گردید [۹] و همچنین جهت مقایسه میزان پایداری واکنشهای مختلف نسبت به هم در دماهای مختلف نمودارهای تغییرات انرژی آزاد گیبس آنها با هم مقایسه گردید در این صورت حدود تئوری پایداری واکنشهای ریفرمینگ و کربن نشینی در کوره به دست آمد. به منظور بررسی صحت مقایسه‌های صورت گرفته داده‌های فرایندی واحد احیاء مستقیم کارخانه مگامدول گوهر در شرکت توسعه آهن و فولاد گل گهر سیرجان به مدت سه ماه ابتدای سال ۱۴۰۱ استخراج شده و با یافته‌های تئوری مقایسه گردید.

## ۳- نتایج و بحث

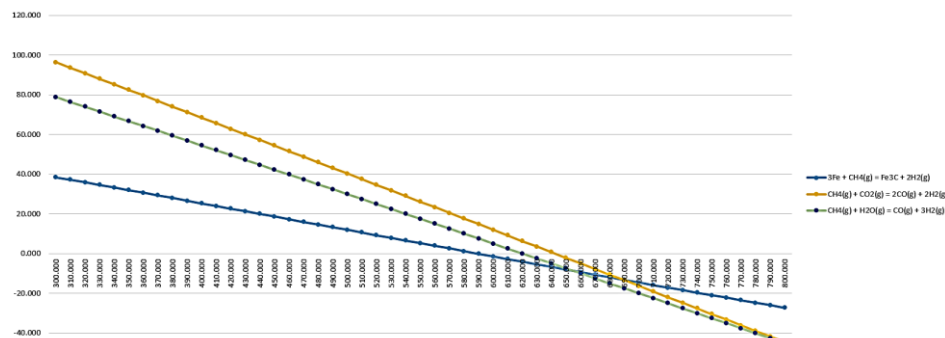
با محاسبه تغییر انرژی آزاد گیبس در محدوده دمایی ۳۰۰ تا ۸۰۰ درجه سلسیوس و رسم نمودار آن برای واکنشهای ۹ تا ۱۱ شکل ۲ به دست آمد.



شکل ۲- نمودار تغییر انرژی آزاد گیبس بر حسب دما برای واکنشهای کربن نشینی

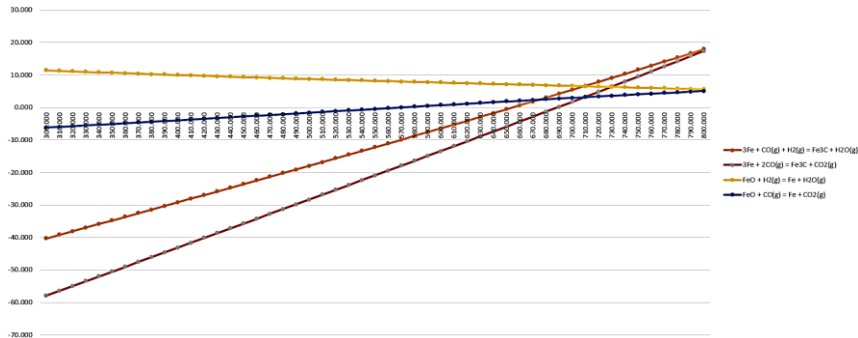
با توجه به شکل ۲ کربن نشینی توسط گاز متان به وسیله واکنش ۹ از دمای ۵۹۰ درجه سلسیوس به بالا به سمت تولید محصول واکنش پیش خواهد رفت واکنشهای ۱۰ و ۱۱ با توجه به ماهیت گرمازا بودنشان با افزایش دما ناپایدار خواهند شد و نهایتاً واکنش ۱۰ در دمای ۶۹۰ درجه سلسیوس و واکنش ۱۱ در دمای ۶۵۰ درجه سلسیوس تمایل به انجام نخواهند داشت. دیگر نتیجه‌گیری از این نمودار این است که در محدوده دمایی ۵۹۰ تا ۶۴۰ درجه سلسیوس واکنشهای کربن نشینی به وسیله واکنشهای ۱۰ و ۱۱ پایدارتر خواهد بود [۱۰].

نمودار تغییرات انرژی آزاد گیبس در محدوده دمایی ۳۰۰ تا ۸۰۰ درجه سلسیوس برای واکنشهای ریفرمینگ محاسبه و در کنار واکنش کربن نشینی به وسیله گاز متان قرار گرفت (شکل ۳).



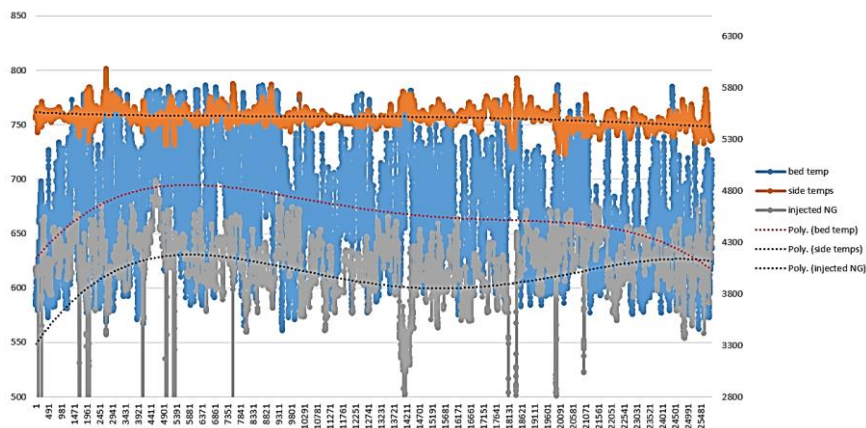
شکل ۳- نمودار تغییرات انرژی آزاد گیبس واکنشهای ریفرمینگ و کربن نشینی به وسیله شکست گاز متان

با توجه به شکل ۳، در دمای بالا تر از ۶۷۰ درجه سلسیوس واکنشهای ریفرمینگ پایدارتر از واکنش شکست کربن هستند و هرچه دما بالاتر برود واکنشهای ریفرمینگ پایداری بسیار بیشتری نسبت به واکنش شکست متان خواهند داشت [۱۰].  
با توجه به شکل ۱ گاز احیایی از وسط کوره به کوره تزریق می شود که در این ناحیه واکنشهای احیا به مرحله ای رسیده اند که تنها واکنش ۳ و ۶ انجام می گردد. از آنجایی که ماده اولیه در واکنش کربن نشینی توسط واکنشهای ۱۰ و ۱۱ نیز منو اکسید کربن و هیدروژن است نمودار تغییرات انرژی آزاد گیبس این چهار واکنش در محدوده دمایی ۳۰۰ تا ۸۰۰ درجه سلسیوس رسم گردید (شکل ۴).



شکل ۴- تغییرات انرژی آزاد گیبس واکنشهای احیا و کربن نشینی

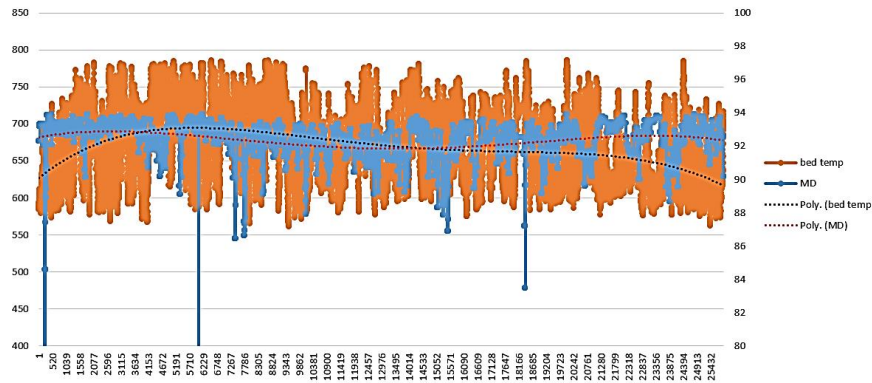
با توجه به شکل ۴ در دمای بیش از ۷۲۰ درجه سلسیوس منو اکسید کربن و هیدروژن بیشتر تمایل به احیاء اکسید آهن دارند تا به کربن نشینی. این امر موجب کاهش میزان کربن و افزایش درصد فلزشدگی محصول خواهد گردید [۱۰].  
شکل ۵ نشان دهنده دمای داخلی کوره نزدیک به دیواره و مرکز کوره به همراه میزان گاز طبیعی تزریقی به کوره در کارخانه مگامدول گوهر شرکت توسعه آهن و فولاد گل گهر سیرجان است.



شکل ۵- روند دمایی سه ماهه کناره و مرکز کوره کارخانه گوهر شرکت توسعه آهن و فولاد گل گهر سیرجان به همراه میزان گاز طبیعی تزریقی به کوره بر حسب متر مکعب بر ساعت

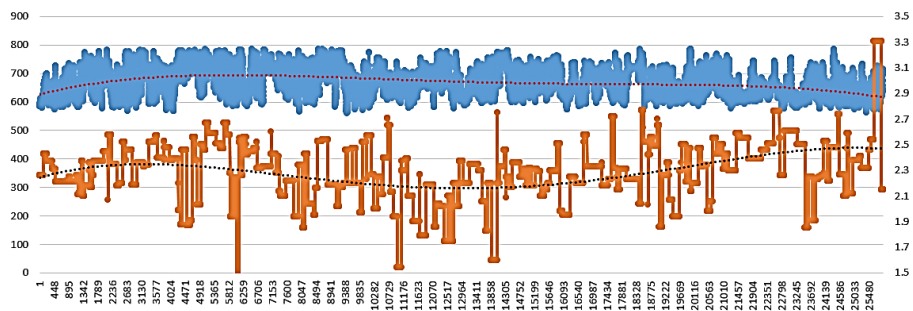
با توجه به شکل ۵ دمای دیواره های کوره به گونه ای است که گاز طبیعی در بدو ورود به کوره عمدتاً در واکنشهای ریفرمینگ شرکت خواهد کرد و در نتیجه گاز زمانی که به مرکز کوره برسد بیشتر حاوی منو اکسید کربن و هیدروژن خواهد بود در نتیجه واکنشهای کربن نشینی بیشتر با واکنشهای ۱۰ و ۱۱ انجام خواهد پذیرفت در نتیجه با افزایش میزان گاز طبیعی تزریقی واکنشها مذکور که گرمازا هستند در مرکز کوره افزایش پیدا کرده و دما افزایش خواهد یافت که این امر در شکل ۵ کاملاً مشخص است ولی در انتهای دوره سه ماهه با همان میزان گاز طبیعی تزریقی دمای مرکز کوره به شدت افت کرده است. با دقت به دمای دیواره ها مشخص می شود که در آخر دوره سه ماهه دمای دیواره کوره کاهش یافته که این امر موجب کاهش سینتیک واکنشهای ریفرمینگ گشته و در نتیجه مقدار بیشتری گاز متان به مرکز کوره راه پیدا کرده و به وسیله واکنش گرماگیر شکست کربن باعث افت دمای مرکز کوره گردیده است [۱۱].

با قرار دادن کیفیت محصول در کنار دمای بستر کوره (شکل ۶) مشاهده می‌شود که کاهش فرایند ریفرمینگ درجا در نتیجه کاهش دمای دیواره‌های کوره منتج به افت کیفیت محصول نهایی نیز گردیده است.



شکل ۶- کیفیت محصول و دمای بستر کوره احیا واحد گوهر شرکت توسعه آهن و فولاد گل گهر

همچنین با کاهش دمای بستر به مقادیر کمتر از ۶۵۰ درجه سلسیوس با توجه به شکل ۴، واکنشهای کربن نشینی با منو اکسید کربن و هیدرژن بر واکنشهای احیا غالب می‌شوند که این امر منتج به کاهش کیفیت محصول نهایی نیز گردیده است. شکل ۷ نشان دهنده درصد کربن محصول نهایی در کنار دمای بستر کوره است. مشاهده می‌شود با کاهش دمای بستر کوره، درصد کربن محصول نهایی افزایش یافته است که نفوذ بیشتر گاز متان به مرکز کوره به دلیل کاهش سینتیک واکنشهای ریفرمینگ را تایید می‌کند [۱۲].



شکل ۷- دمای بستر کوره و میزان کربن خوروجی در واحد گوهر شرکت توسعه آهن و فولاد گل گهر

#### ۴- نتیجه گیری

۱. در نزدیکی دیواره‌های کوره واکنشهای کربن نشینی واکنشهای غالب نبوده و واکنشهای ریفرمینگ انجام خواهد شد.
۲. دمای بهینه نزدیک به دیواره‌های کوره احیاء بیش از ۷۵۰ درجه سلسیوس می‌باشد و در دمای کمتر از گاز طبیعی به مرکز کوره بیشتر نفوذ کرده و باعث سرد شدن بستر کوره می‌گردد.
۳. با کاهش دمای بستر کوره به کمتر از ۶۵۰ درجه سلسیوس واکنشهای کربن نشینی کاملاً بر واکنشهای احیا غالب شده و کیفیت محصول نهایی کاهش می‌یابد.
۴. با حفظ دمای گوشه‌های کوره در محدوده ۷۵۰ درجه سلسیوس و دمای بستر کوره در محدوده بیش از ۶۵۰ درجه سلسیوس واکنشهای کربن نشینی خودبخود دمای بستر کوره را بالا می‌برند.

#### ۵- مراجع

1. [M. Atsushi, H. Uemura, and T. Sakaguchi, "MIDREX processes," Kobelco Technol. Rev, vol. 29, no. 8, 2010.
2. S. Andrew, "Theory and practice of the formulation of heterogeneous catalysts," Chemical Engineering Science, vol. 36, no. 9, pp. 1431-1445, 1981.
3. X. Jiang, L. Wang, and F. M. Shen, "Shaft furnace direct reduction technology-Midrex and Energiron," Advanced materials research, vol. 805, pp. 654-659, 2013.
4. Midrex Training Manual.

5. A. Chatterjee, Sponge iron production by direct reduction of iron oxide. PHI Learning Pvt. Ltd., 2010.
6. D. R. Gaskell and D. E. Laughlin, Introduction to the Thermodynamics of Materials. CRC press, 2017.
7. H. Sohn and S. Sridhar, "Descriptions of high-temperature metallurgical processes," Fundamentals of metallurgy, pp. 3-37, 2005.
8. M. W. Chase, "NIST-JANAF Thermochemical Tables 4th ed," J. of Physical and Chemical Reference Data, pp. 1529-1564, 1998.
9. R. DeHoff, Thermodynamics in materials science. CRC Press, 2006.
10. G. Sun, B. Li, H. Guo, W. Yang, S. Li, and J. Guo, "Thermodynamic study on reduction of iron oxides by H<sub>2</sub>+ CO+ CH<sub>4</sub>+ N<sub>2</sub> mixture at 900° C," Energies, vol. 13, no. 19, p. 5053, 2020.
11. H. Baolin, H. Zhang, L. Hongzhong, and Z. Qingshan, "Study on kinetics of iron oxide reduction by hydrogen," Chinese journal of chemical engineering, vol. 20, no. 1, pp. 10-17, 2012.
12. V. Vogl, M. Åhman, and L. J. Nilsson, "Assessment of hydrogen direct reduction for fossil-free steelmaking," Journal of cleaner production, vol. 203, pp. 736-745, 2018.