مرکز دانش شبکه خبرگان صنعت فولاد

مروری بر احیای مذاب اکسیدهای آهن با استفاده از هیدروژن

مقالات تخصصی | شبکه خبرگان صنعت فولاد | ۱۴۰۵/۰۸/۰۴

مرور ترمودینامیک، سینتیک، انتقال جرم و اثر دما، زمان، دبی هیدروژن و ترکیب سرباره بر احیای اکسید آهن مذاب با هیدروژن.



شناسه پژوهش: SX-R010 | نویسندگان: ژو شوجون (Xuejun Zhou)، ژانگ جیان‌لیانگ و همکاران | نشریه Hydrogen، سال ۲۰۲۶ | DOI: 10.3390/hydrogen7020060

ترجمه فارسی از مقاله علمی دارای مجوز CC BY 4.0 است؛ متن از انگلیسی به فارسی برگردانده شده و تصاویر آموزشی مستقل افزوده شده‌اند. شکل‌های اقتباسی دارای حقوق بازنشر نامشخص، بازنشر نشده‌اند.

چکیده

در مسیر دستیابی به کربن‌خنثایی در جهان، جایگزینی هیدروژن به‌جای کربن به‌عنوان عامل احیاکننده یکی از راه‌های اساسی کاهش انتشار در صنعت آهن و فولاد به شمار می‌رود. فناوری احیای مذاب با هیدروژن، به دلیل سرعت بالای واکنش‌ها و انعطاف‌پذیری در استفاده از خوراک‌های مختلف، به یکی از محورهای مهم گذار کم‌کربن این صنعت تبدیل شده است. در این مقاله، پیشرفت‌های پژوهشی درباره احیای اکسیدهای آهن در حالت مذاب به کمک هیدروژن به‌صورت نظام‌مند مرور می‌شود. بررسی رفتار ترمودینامیکی سامانه‌های مذاب نشان می‌دهد که احیای FeO مذاب با هیدروژن در دماهای بالا امکان‌پذیر است؛ درعین‌حال، میان پایگاه‌های داده معتبر ترمودینامیکی در پیش‌بینی رفتار ناحیه مذابِ دما بالا اختلاف و روندهای غیرخطی مشاهده می‌شود. مطالعات سینتیکی نیز نشان می‌دهند سرعت احیا در حالت مذاب به‌مراتب بیشتر از حالت جامد است. بسته به شرایط واکنش، گام کنترل‌کننده سرعت می‌تواند میان واکنش شیمیایی در سطح مشترک و انتقال جرم در فاز مایع تغییر کند. در ادامه، سازوکار اثرگذاری دما، زمان واکنش، دبی گاز، ترکیب گاز احیاکننده و ترکیب سرباره بر فرایند به‌تفصیل بررسی می‌شود. هدف این مرور، گردآوری روش‌های آزمایشگاهی و دستاوردهای نظری موجود برای فراهم‌کردن مبنایی علمی جهت بهینه‌سازی احیای مذاب اکسیدهای آهن با هیدروژن است.

۱. مقدمه

با جدی‌ترشدن هدف کربن‌خنثایی در جهان، صنعت آهن و فولاد که از مصرف‌کنندگان بزرگ انرژی و منابع عمده انتشار کربن است، با فشاری کم‌سابقه برای کربن‌زدایی روبه‌رو شده است. «متالورژی هیدروژنی» به فرایندهای نوینی گفته می‌شود که در آن‌ها هیدروژن به‌جای سوخت‌ها و عوامل احیاکننده کربنی، نقش اصلی را در احیای سنگ‌آهن برعهده می‌گیرد. ازآنجاکه محصول احیای هیدروژنی آب است، این رویکرد از نظر نظری امکان تولید آهن بدون انتشار مستقیم دی‌اکسیدکربن در واکنش احیا را فراهم می‌کند. اندیشه استفاده از چنین فرایندهایی از جست‌وجو برای منابع انرژی جایگزین و تولید پاک در میانه قرن بیستم شکل گرفت و به‌تدریج از اثبات مفهوم به تجربه‌های مهندسی و صنعتی رسید [1، 2]. پاکی محصول واکنش و توان احیاکنندگی هیدروژن، جایگزینی کربن با آن را به گزینه‌ای مهم برای کاهش انتشار در آهن‌سازی تبدیل کرده است.

در میان فناوری‌های هیدروژنی، احیای مستقیم با هیدروژن هم‌اکنون به مرحله صنعتی رسیده است. بااین‌حال، این روش به عیار و کیفیت خوراک حساس است و سرعت آن اغلب با نفوذ گاز به درون ماده جامد محدود می‌شود [3]. کاهش تدریجی دسترسی به سنگ‌آهن پرعیار نیز گسترش احیای مستقیم در مقیاس بزرگ را بدون عملیات گسترده آماده‌سازی خوراک دشوارتر می‌کند. در مقابل، احیای مذاب با احیای مستقیم نرمه‌های

سنگ‌آهن در یک حمام مذاب دما بالا، مراحل فرایند را کوتاه‌تر می‌کند. اما بیشتر فرایندهای متداول احیای مذاب همچنان از نظر تأمین انرژی و عامل احیاکننده به کربن متکی‌اند و بنابراین مسئله انتشار کربن را به‌صورت بنیادی حل نکرده‌اند [4، 5]. واکنش در فاز مایع محدودیت نفوذ درونیِ ویژه مواد جامد را عملاً برمی‌دارد و جدایش سرباره از فلز را نیز آسان‌تر می‌کند؛ ازاین‌رو برای سنگ‌آهن‌های کم‌عیار و پیچیده جذابیت دارد.

به همین دلیل، پژوهشگران استفاده از هیدروژن به‌عنوان احیاکننده اصلی در سامانه‌های احیای مذاب را بررسی کرده‌اند [5–7]. برخلاف احیای گاز–جامد، در این فناوری اکسید آهن در دماهای زیاد و در حالت مایع احیا می‌شود. سرعت واکنشِ گزارش‌شده تقریباً ۲۰ برابر احیای گاز–جامد است [8] و از نظر خوراک نیز می‌توان نرمه‌های سنگ‌آهن را مستقیماً وارد فرایند کرد. با وجود این مزیت‌ها، بخش عمده تحقیقات احیای هیدروژنی اکسید آهن هنوز بر فرایندهای جامد در دماهای پایین و متوسط متمرکز است و اطلاعات مربوط به احیای مذاب در ناحیه دمایی بالا محدودتر است. مطالعه سامانه‌های مذاب به‌دلیل جریان چندفازی و پیچیدگی ساختار مذاب نیز دشوارتر است. این مقاله از همین منظر، یافته‌های موجود را در سه محور مرور می‌کند: ترمودینامیک ناحیه مذاب دما بالا، سینتیک احیا و سازوکار اثرگذاری پارامترهای کلیدی.



تصویر آموزشی اختصاصی: واکنش کلی هیدروژن با FeO مذاب؛ این تصویر بازنشر نمودار ناشر نیست.

۲. مطالعات ترمودینامیکی احیای هیدروژنی اکسیدهای آهن مذاب

محاسبات ترمودینامیکی نقطه شروع بررسی امکان‌پذیری احیای اکسید آهن مذاب با هیدروژن‌اند. با مدل‌سازی

تعادل ترمودینامیکی سامانه واکنش می‌توان جهت پیشرفت واکنش، ترکیب تعادلی محصولات و نیاز انرژی فرایند را مشخص کرد. این اطلاعات برای انتخاب شرایط کار و طراحی راکتور ضروری‌اند. در این بخش، مهم‌ترین نتایج و مسائل حل‌نشده در ترمودینامیک احیای هیدروژنی اکسیدهای آهن مذاب مرور می‌شود.

بدر [9] با استفاده از نرم‌افزار ترمودینامیکی FactSage 5.5 و اصل کمینه‌شدن انرژی آزاد گیبس، رفتار تعادلی سامانه را در بازه ۱۶۰۰ تا ۲۶۰۰ درجه سانتی‌گراد مدل کرد. در این محاسبه، یک مول FeO مایع در برابر گازهای احیاکننده مختلف و گازهای ناخالصی مانند O H و CO قرار گرفت. نتایج نشان داد توان احیای اکسیژن توسط یک مول H در برابر یک مول FeO تقریباً ثابت می‌ماند؛ ولی با افزایش دما، مقدار O H تولیدشده اندکی کاهش می‌یابد و تشکیل OH افزایش پیدا می‌کند. در بازه دمایی یادشده، مقدار کل اکسیژن احیاشده که از مجموع اکسیژن موجود در O H و OH به دست می‌آید، بین ۰/۴۲ و ۰/۳۸ مول تغییر می‌کند.

کائو و همکاران [10] با محاسبات نظری، امکان جایگزینی کربن با هیدروژن در آهن‌سازی مبتنی بر احیای مذاب را بررسی کردند. به نتیجه آنان، تزریق هیدروژن به حمام مذاب در فرایندهای موجود احیای ذوبی می‌تواند بار حرارتی ناحیه احیا و درنتیجه مصرف انرژی را کاهش دهد. برای بررسی کامل تراز حرارتی و تعادل واکنش، فرایند کلی به واکنش‌های شیمیایی ساده و تغییر فازهای فیزیکی تجزیه شد. در تقریب خطی الینگهام، اختلاف ظرفیت گرمایی C در بازه دمایی موردنظر ناچیز فرض می‌شود و جمله ثابت رابطه انرژی آزاد گیبس، بیانگر آنتالپی استاندارد میانگین واکنش، H °، است. بر این پایه، منحنی تعادل احیای اکسید آهن دوظرفیتی در حالت مذاب با H به دست آمد (شکل ۱ در مقاله اصلی). محاسبه نشان داد در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، سهم هیدروژن در گاز تعادلی ۴۵/۶ درصد است. واکنش‌های تغییر فاز FeO و Fe و معادلات متناظر انرژی آزاد گیبس که مبنای این نتیجه‌اند، در روابط زیر حفظ شده‌اند.

$$FeO(s) = FeO(l);\quad G^\circ = 31338 - 19.0\,T$$

نمایش ساختار ریاضی معادله از متن اصلی

$$FeO(s) = FeO(l),\quad G1 = 31338 - 19.0\,T$$

$$FeO(s) + H\ (g) = Fe(s) + H\ O(g);\quad G^\circ = 23430 - 16.16\,T$$

نمایش ساختار ریاضی معادله از متن اصلی

$$FeO(s) + H2(g) = Fe(s) + H2O(g),\quad G2 = 23430 - 16.16\,T$$

$$Fe(s) = Fe(l);\quad G^\circ = 13800 - 7.61\,T$$

نمایش ساختار ریاضی معادله از متن اصلی

$$Fe(s) = Fe(l),\quad G3 = 13800 - 7.61\,T$$

$$FeO(l) + H_2(g) = Fe(l) + H_2O(g);\quad \Delta G^\circ = -\Delta G^\circ_1 + \Delta G^\circ_2 + \Delta G^\circ_3 = 5892 - 4.77\,T$$

نمایش ساختار ریاضی معادله از متن اصلی

$$FeO(l) + H_2(g) = Fe(l) + H_2O(g),\quad \Delta G = -\Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = 5892 - 4.77\,T$$

شکل 1 در مقاله اصلی (بازنشر نشده)

نمودار تعادل ترمودینامیکی احیای اکسیدهای آهن در حالت جامد و مذاب با H_2 [10].

مشاهده تصویر در وب‌سایت ناشر

لی [11] داده‌های کتاب‌های استاندارد متالورژی [12]، داده‌های نقل‌شده در کار هایاشی و همکاران [13]، پایگاه FactSage 8.1 و سه مرجع ترمودینامیکی [14–16] را مقایسه کرد و با تکیه بر اصل کمینه انرژی آزاد گیبس، منحنی‌های تعادلی احیای Fe_xO با H_2 را محاسبه و برازش داد. نتایج در شکل ۲ منبع اصلی آمده است. برای احیای FeO در بازه ۱۳۶۹ درجه سانتی‌گراد (نقطه ذوب FeO) تا ۱۵۳۸ درجه سانتی‌گراد (نقطه ذوب آهن)، منحنی تعادل با افزایش دما بالا می‌رود؛ یعنی فشار جزئی هیدروژن لازم برای احیا بیشتر می‌شود. اما بالاتر از ۱۵۳۸ درجه، داده‌های برگرفته از برخی کتاب‌های متالورژی کاهش فشار جزئی لازم هیدروژن با افزایش دما را پیش‌بینی می‌کنند؛ نتیجه‌ای که با چهار منبع داده دیگر همخوان نیست.

شکل 2 در مقاله اصلی (بازنشر نشده)

مقایسه نسبت تعادلی $H_2O/(H_2O+H_2)$ برای احیای Fe_xO بر پایه پنج مجموعه داده: (الف) کتاب‌های استاندارد متالورژی، (ب) کتاب‌ها و مقالات، (پ) FactSage 8.1، (ت) FactSage به همراه داده‌های مقالات، (ث) کتاب‌های ترمودینامیک [11].

مشاهده تصویر در وب‌سایت ناشر

مقایسه پایگاه‌های داده توسط لی و همکاران [11] به تهیه نمودار تعادل احیای Fe_xO با H_2 در شکل ۲ انجامیده است. برای روشن‌شدن مبانی شیمی‌فیزیک این منحنی‌ها، به‌ویژه نحوه لحاظ‌کردن تغییر شکل بلوری آهن در دماهای زیاد، روش استاندارد محاسبات ترمودینامیکی در پیوست الف مقاله توضیح داده شده است.

چن و همکاران [17] نیز بر پایه اصل کمینه انرژی آزاد گیبس، مدلی برای احیای هیدروژنی وستیت مذاب ساختند تا رفتار گرماگیر و گرماده واکنش را در ناحیه دمایی بالا بررسی کنند. آنان تغییر آنتالپی و فشار جزئی هیدروژن لازم را در دماهای مختلف محاسبه و تغییرات انرژی را تحلیل کردند. مقایسه داده‌های NIST، FactSage 8.2 و چهار کتاب مرجع ترمودینامیک [14، 18–20] اختلاف‌های چشمگیری را، به‌ویژه در بازه ۱۳۹۲ تا ۱۵۳۶ درجه سانتی‌گراد، نشان داد؛ این اختلاف‌ها هم در تغییر آنتالپی و هم در فشار جزئی هیدروژن دیده می‌شوند.

داده‌های چهار مرجع کتابی، کاهش ملایم فشار جزئی هیدروژن با افزایش دما را نشان می‌دادند؛ درحالی‌که FactSage 8.2 برای FeO جامد و مایع روند افزایشی پیش‌بینی می‌کرد. تغییر آنتالپی نیز عموماً با افزایش دما کاهش می‌یافت، مگر در نزدیکی نقاط تغییر فاز ذوب FeO و آهن در منحنی FactSage 8.2.

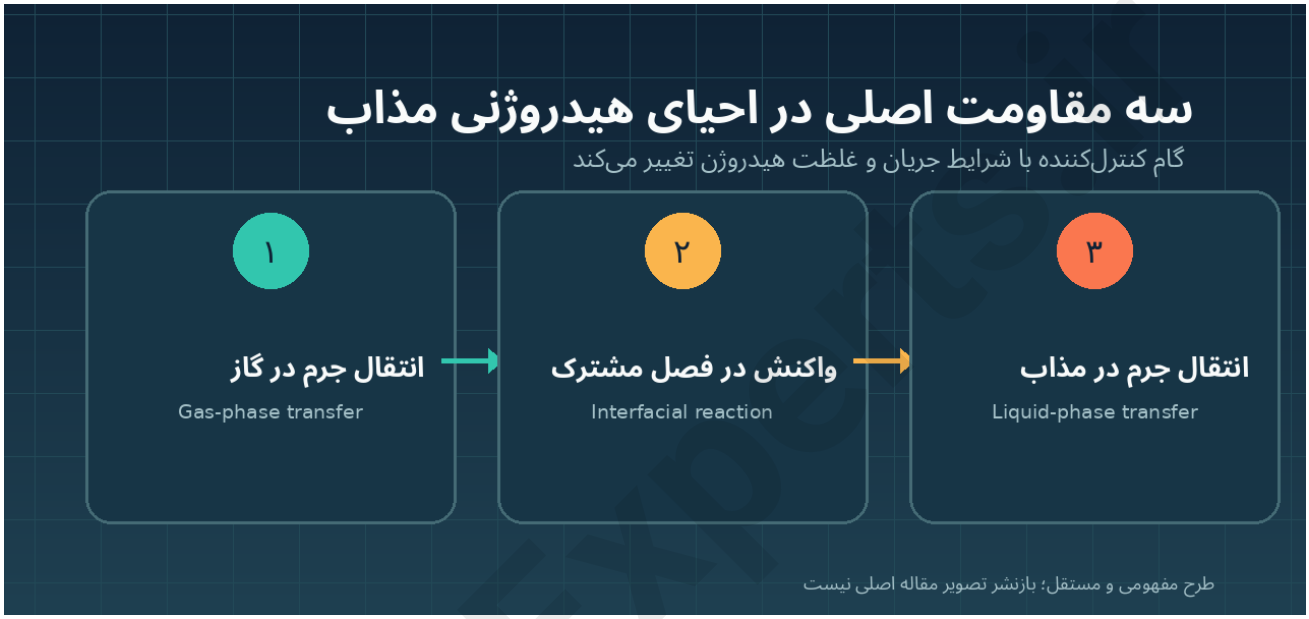
دمیتریف و همکاران [21] مدلی شبه‌دینامیکی مبتنی بر تعادل ترمودینامیکی برای احیای هیدروژنی مذاب اکسیدی چندجزئی $CaO–FeO–B_2O_3$ با نسبت جرمی ۶۰:۲۰:۲۰ توسعه دادند. این مدل دو فرض اصلی داشت: نخست، حباب‌ها آن‌قدر در مذاب باقی می‌مانند که گاز درون آن‌ها به تعادل موضعی با مذاب پیرامون برسد؛ دوم، پس از هر واکنش، ترکیب گاز بی‌درنگ به‌روزرسانی و فلز احیاشده از سامانه خارج می‌شود. الگوریتم تکرارشونده «ورود گاز ← محاسبه تعادل ← خروج فاز فلزی تشکیل‌شده ← به‌روزرسانی ترکیب مذاب» امکان شبیه‌سازی روند تغییر غلظت اکسید آهن و نسبت اجزای سرباره را در مقادیر مختلف هیدروژن ورودی فراهم کرد. مزیت این روش، توصیف روند واکنش بدون نیاز به پارامترهای پیچیده سینتیکی مانند ضریب نفوذ است. نتیجه مهم آن بود که در بازه ۱۲۰۰ تا ۱۶۵۰ درجه سانتی‌گراد، ثابت تعادل واکنش و نرخ بهره‌برداری از هیدروژن با دما تغییر یکنواخت ندارند و نزدیک نقاط ذوب FeO و آهن دچار شکست‌ها و تغییر جهت‌های غیرخطی می‌شوند؛ نتیجه‌ای سازگار با منحنی آنتالپی–دما در کار چن و پایگاه FactSage 8.2.

در مجموع، ترمودینامیک امکان احیای اکسید آهن مذاب با هیدروژن و مزیت نظری آن در کاهش مصرف انرژی را تأیید می‌کند. مطالعات، از سامانه‌های خالص تا شبیه‌سازی شبه‌دینامیکی سرباره‌های چندجزئی، نشان می‌دهند که خواص ترمودینامیکی نزدیک تغییر فاز FeO و Fe رفتاری پیچیده و غیرخطی دارند. ناحیه دمایی بالاتر از حدود ۱۵۳۸ درجه سانتی‌گراد کانون اختلاف پیش‌بینی پایگاه‌های داده است. ریشه اصلی تفاوت پیش‌بینی فشار جزئی هیدروژن تعادلی را باید در شیوه مدل‌کردن محلول‌های اکسیدی مایع جست‌وجو کرد. FactSage به یک مدل محلول واحد محدود نیست، بلکه با ترکیب چند پایگاه تخصصی و مدل‌های درونی آن‌ها، انرژی آزاد گیبس کل سامانه را کمینه می‌کند [22]. در مقابل، جداول NIST-JANAF مجموعه‌ای معتبر از داده‌های استاندارد ترموشیمیایی عناصر و ترکیبات خالص‌اند و خودشان مدل پیچیده محلول ارائه نمی‌کنند. کتاب «خواص ترموشیمیایی مواد معدنی» اثر بارین [14، 15] نیز داده‌های ارزیابی‌شده فراوانی دارد، اما در مورد محلول‌های مایع معمولاً به مدل‌های نسبتاً ساده محلول منظم یا برازش‌های تجربی متکی است. نویسندگان ازاین‌رو نتایج FactSage را قابل‌اعتمادتر می‌دانند، هرچند ایجاد پایگاه داده اختصاصی و یکپارچه برای این دماها مستلزم اصلاح پارامترها با آزمایش‌های دقیق‌تر است.

۳. تعیین پارامترهای سینتیکی احیای هیدروژنی اکسیدهای آهن مذاب

تعیین دقیق پارامترهای سینتیکی برای شناخت سازوکار واکنش و شناسایی گام‌های کنترل‌کننده سرعت در

احیای اکسید آهن مذاب با هیدروژن ضروری است. نسبت به احیای جامد، در حالت مذاب جریان سیال، انتقال جرم در مرز گاز و مایع و تغییر خواص فیزیکی و شیمیایی در دمای بالا پیچیده‌ترند؛ ازاین‌رو سرعت واکنش و سازوکار کنترل آن نیز تفاوت چشمگیری دارد. پژوهشگران برای بررسی سینتیک ذاتی این فرایند، تجهیزات آزمایشگاهی متنوعی طراحی کرده‌اند. این بخش نتایج حاصل از شرایط آزمایش متفاوت، میزان کاربردپذیری مدل‌های سینتیکی و مقادیر اندازه‌گیری‌شده پارامترهای اصلی را مقایسه می‌کند.



شماتیک آموزشی مستقل از سه مرحله‌ای که می‌توانند سرعت احیای مذاب را کنترل کنند.

بان‌یا و همکاران [8، 23، 24] با یک دستگاه وزن‌سنجی حرارتی دما بالا (شکل ۳ مقاله اصلی)، سینتیک احیای اکسید آهن مذاب با هیدروژن را در بوته آهنی بررسی کردند. آزمایش‌ها نشان داد واکنش احیای FeO مایع با هیدروژن بسیار سریع است و از رفتار مرتبه اول پیروی می‌کند؛ یعنی سرعت با فشار جزئی هیدروژن متناسب است. ازآنجاکه ضریب نفوذ گاز به جرم مولکولی اجزای آن وابسته است، نفوذ هیدروژن در هلیم از آرگون یا نیتروژن بسیار سریع‌تر است. بر این اساس، اگر انتقال جرم در فاز گاز گام کنترل‌کننده باشد، انتظار می‌رود مخلوط H–He در دبی یکسان از H–Ar سرعت بیشتری ایجاد کند. نتایج نشان داد در دبی‌های پایین، انتقال جرم گازی عامل محدودکننده است. پژوهشگران برای تفکیک کنترل ناشی از انتقال جرم از کنترل واکنش شیمیایی، رابطه تجربی میان اعداد شروود (Sh)، رینولدز (Re) و اشمیت (Sc) را به صورت رابطه (۱) ارائه کردند.

(Sh = (0.076 ± 0.015) Re^0.66 Sc^0.5 (1

نمایش ساختار ریاضی معادله از متن اصلی

S h = (0.076 ± 0.015) R e 0.66 S c 0.5

شکل 3 در مقاله اصلی (بازنشر نشده)

شماتیک سامانه وزن‌سنجی حرارتی دما بالا با بوته آهنی برای وستیت مذاب و ترازوی دقیق جهت پایش کاهش جرم هنگام تزریق 8] H].

مشاهده تصویر در وب‌سایت ناشر

در دبی کم گاز، یعنی وقتی عدد Re کوچک است، داده‌های آزمایشگاهی با رابطه (۱) سازگارند؛ این انطباق نشان می‌دهد انتقال جرم در فاز گاز سرعت کلی را کنترل می‌کند. با افزایش دبی، دورشدن داده‌ها از مقدار پیش‌بینی‌شده بیانگر ورود سامانه به ناحیه کنترل مختلط یا کنترل واکنش شیمیایی سطح مشترک است. پس از کنارگذاشتن اثر انتقال جرم گاز، پژوهشگران نشان دادند سرعت واکنش شیمیایی در مرز Fe O مایع خالص، یعنی r، با فشار جزئی H رابطه‌ای خطی دارد که در رابطه (۲) آمده است. در این رابطه، H] k] ثابت سرعت ظاهری، K'H نسبت تعادلی فشارهای جزئی گاز، P_H فشار جزئی هیدروژن و P_H O فشار جزئی بخار آب است. در ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، ثابت سرعت برابر با ۱۰×۱٫۶ کیلوگرم اکسیژن بر مترمربع بر ثانیه بر پاسکال گزارش شد.

(r = k [H] (P_H - P_H O / K'_H) (2

نمایش ساختار ریاضی معادله از متن اصلی

(' r = k a [H 2] (P H 2 - P H 2 O / K H

هایاشی و همکاران [13] از سامانه انتقال ذرات همراه گاز (شکل ۴) برای بررسی احیای ذرات وستیت مذاب در دمای ۱۴۵۰ تا ۱۵۵۰ درجه سانتی‌گراد استفاده کردند. ذرات ریز وستیت با قطر متوسط ۵۸ میکرومتر هنگام سقوط در ناحیه داغ واکنش می‌دادند. با سردکردن سریع قطره‌های در حال سقوط و بررسی میکروسکوپی مقطع آن‌ها روشن شد که ذرات آهن فلزیِ احیاشده، به‌جای تشکیل لایه‌ای روی سطح، درون قطرات وستیت مایع محبوس می‌شوند. در جریان احیا، حجم قطرات نیز به‌شدت کاهش می‌یابد (شکل ۵). بر همین اساس، مدلی برای سرعت واکنش یک ذره با لحاظ انقباض آن و مقاومت اختلاط پیشنهاد شد که به شکل رابطه (۳) آمده است. در این مدل R* سرعت مصرف هیدروژن به ازای واحد حجم بستر ذرات، کسر فضای خالی بستر، a پارامتر تعریف‌شده بر اساس اختلاف چگالی وستیت و آهن، f کسر احیای ذرات، c غلظت هیدروژن گاز در نقطه موردنظر، c غلظت تعادلی هیدروژن در تعادل Fe/FeO، r شعاع اولیه ذره در بالای بستر، kf ضریب انتقال جرم میان گاز و سطح ذره، K ثابت تعادل احیای وستیت مایع و kc ثابت سرعت ظاهری واکنش رفت است. با انتگرال‌گیری از مدل و برازش داده‌های آزمایشگاهی، انرژی فعال‌سازی احیای وستیت مذاب ۱۱۰ کیلوژول بر مول به دست آمد و رابطه آرنیوسی ثابت سرعت با دما مطابق معادله (۴) تعیین شد.

(R* = 3(1-)(1-af)^(2/3)(c-c) / {r [1/kf + K/(kc(1+K))]} (3

نمایش ساختار ریاضی معادله از متن اصلی

(R * = 3 (1 -) (1 - a f) 2 / 3 (c - c e) r 0 1 k f + K k c (1 + K

(log k = -5728/T + 1.42 (4

نمایش ساختار ریاضی معادله از متن اصلی

log k r = - 5728 T + 1.42

شکل 4 در مقاله اصلی (بازنشر نشده)

شماتیک کوره سقوط ذرات همراه گاز؛ تزریق وستیت با قطر متوسط ۵۸ میکرومتر و واکنش در ناحیه ۱۴۵۰ تا ۱۵۵۰ درجه سانتی‌گراد [13].

مشاهده تصویر در وب‌سایت ناشر

شکل 5 در مقاله اصلی (بازنشر نشده)

سازوکار احیای هیدروژنی ذرات وستیت مذاب: (۱) انتقال جرم در گاز، (۲) واکنش شیمیایی بین‌سطحی و (۳) انتقال جرم در فاز مایع [13].

مشاهده تصویر در وب‌سایت ناشر

در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، ثابت سرعت اندازه‌گیری‌شده ۱۰×۱٫۵۸ با واحد گزارش‌شده در پژوهش اصلی بود. این مقدار به نتیجه‌ای که بان‌یا و همکاران پس از اصلاح‌های محاسباتی پیچیده به دست آورده بودند نزدیک است، هرچند اندکی کمتر است. تفاوت باقی‌مانده می‌تواند از روش آزمایش، ماهیت سامانه و الگوی تحلیل داده‌ها ناشی شود. برای واکنش‌هایی که به علت سرعت بسیار زیاد، اندازه‌گیری آن‌ها دشوار است، این میزان توافق قابل‌توجه است و نتیجه مشترک هر دو پژوهش، سرعت ذاتی بسیار بالای احیای FeO مایع با هیدروژن است.

اگرچه چارچوب سینتیکی شکل ۵ می‌تواند سرعت کلی احیا را به‌خوبی توضیح دهد، تأیید دقیق چگونگی توزیع فازها در داخل قطره و سازوکار انتقال جرم مایع به بررسی‌های ریزساختاری هدفمندتری نیاز دارد. آزمایش‌های نخستین عمدتاً بر انجماد سریع قطرات، برش ذرات و مشاهده میکروسکوپی مقطع تکیه داشتند؛ به این ترتیب، محبوس‌ماندن آهن فلزی در وستیت مذاب به‌صورت دیداری نشان داده شد. بااین‌حال، تصاویر مقطع به‌تنهایی برای شناخت گرادیان‌های موضعی و گذرای غلظت که انتقال جرم درونی را هدایت می‌کنند کافی نیستند. برای آزمودن دقیق‌تر پروفیل غلظت Fe^{2} و اکسیژن در مذاب، باید برش ذره با روش‌های پیشرفته اندازه‌گیری موضعی گونه‌های شیمیایی همراه شود.

نی و همکاران [25] و ژنگ و همکاران [26، 27] در پژوهشی درباره احیای مذاب هیدروژن–کربن، از کوره القایی

فرکانس متوسط استفاده کردند. حلقه گرافیتی گرم‌شونده با القا در بالای بوته قرار داشت تا لایه سرباره جداگانه گرم شود و تزریق گاز نیز با دمش از کف به کمک سامانه هیدروژن/نیتروژن انجام می‌شد. دمای حمام در حدود ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد نگه داشته شد تا احیای اکسید آهنِ سرباره با هیدروژن بررسی شود. از داده‌های آزمایشگاهی، نمودار (-1)ln- برحسب زمان t رسم شد و همبستگی خطی با ضریب بیش از ۰٫۹ به دست آمد؛ یعنی واکنش از مدل سینتیکی مرتبه اول پیروی می‌کند. پس از انتگرال‌گیری از معادله سرعت و جداکردن سهم احیا توسط کربن حل‌شده و گرافیت، مقدار گزارش‌شده برای سرعت احیای هیدروژنی اکسید آهن در ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد بین ۰٫۹۳ تا ۱٫۰۳ گرم آهن بر سانتی‌مترمربع در دقیقه محاسبه شد.

کاتایاما و همکاران [28] در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد، رفتار احیای سرباره‌ای شبیه سرباره کوره بلند را در اتمسفر هیدروژن بررسی کردند. دستگاه آن‌ها کوره مقاومتی عمودی، ترازوی حرارتی و بوته MgO داشت (شکل ۶) و روند واکنش از راه نمونه‌برداری دوره‌ای یا پایش گاز خروجی دنبال می‌شد. FeO که از Fe O در اتمسفر CO/CO تهیه شده بود، به سرباره پایه‌ای از Al O ، CaCO و SiO افزوده شد که قبلاً در ۱۵۵۰ درجه ذوب شده بود. غلظت اولیه FeO بین ۵ تا ۱۵ درصد بود. آزمایش‌ها در ۱۴۵۰ درجه، با غلظت هیدروژن ۱ تا ۵۰ درصد ــ عمدتاً کمتر از ۱۲ درصد و در بستر آرگون ــ و دبی گاز یک لیتر بر دقیقه انجام شد. برازش داده‌ها به رابطه سرعت احیای FeO در این سرباره انجامید و نشان داد توان هیدروژن برای احیای FeO سرباره تقریباً با کربن جامد یکسان است.

شکل 6 در مقاله اصلی (بازنشر نشده)

شماتیک دستگاه آزمایش شامل کوره مقاومتی عمودی، ترازوی حرارتی و بوته MgO [29].

مشاهده تصویر در وب‌سایت ناشر

نتایج همچنین نشان داد سرعت احیا علاوه بر فشار جزئی هیدروژن و غلظت اکسید آهن، از بخار آبِ محصول واکنش نیز اثر بازدارنده می‌پذیرد. پژوهشگران برای بیان هم‌زمان این عوامل، معادله سرعت (۵) را پیشنهاد کردند.

(5) $V = k\ P_H\ [N_FeO - (1/K)(P_H\ O/P_H\ )]$

نمایش ساختار ریاضی معادله از متن اصلی

(V = k 1 p H 2 (N F e O - 1 K p H 2 O p H 2

در معادله (۵)، V سرعت احیای FeO سرباره مذاب با هیدروژن، k ثابت سرعت واکنش، P_H فشار جزئی هیدروژن، N_FeO کسر مولی FeO در سرباره، K ثابت تعادل واکنش و P_H O فشار جزئی بخار آب است. مقادیر محاسبه‌شده در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد عبارت بودند از $k = 4.6\times10^{-4}$ گرم اکسیژن بر

سانتی‌مترمربع بر ثانیه بر جذر اتمسفر و K = 1.39.

وجود جمله کاهنده مربوط به نسبت فشار جزئی بخار آب به هیدروژن در رابطه (۵) نشان می‌دهد که انباشته‌شدن H O در سطح تماس، سرعت خالص واکنش را کم می‌کند؛ زیرا سامانه به تعادل واکنش برگشت‌پذیر نزدیک می‌شود. پس برای حفظ بازده بالا باید فشار جزئی بخار آب در گاز از مقدار تعادلی آن پایین‌تر نگه داشته شود. این گروه ضریب نفوذ اکسید آهن در سرباره مذاب را نیز برابر با D = 3×10 m²/s اندازه گرفت که نشان‌دهنده امکان ایجاد مقاومت انتقال جرم در فاز مایع است.

چو و همکاران [29–32] از کوره لوله‌ای سقوط آزاد دما بالا (HDTF) برای بررسی احیای بسیار سریع پودر هماتیت در اتمسفر هیدروژن و بازه ۱۴۲۷ تا ۱۵۲۷ درجه سانتی‌گراد استفاده کردند. پودر هماتیت با اندازه ذرات ۵۴ تا ۷۴ میکرومتر، همراه گاز حامل به ناحیه هم‌دما تزریق می‌شد؛ در آنجا طی چند میلی‌ثانیه تا چند ثانیه ذوب و احیا می‌شد و سپس در انتهای کوره سریع سرد و برای آنالیز تیتراسیونی جمع‌آوری می‌شد. مشاهده ریخت‌شناسی مقطع و برازش مدل سینتیکی، معادله سرعت احیای اکسید آهن در حالت مایع و دمای بالا را به دست داد و نشان داد گام کنترل‌کننده، واکنش شیمیایی در فصل مشترک است.

واکنش با انقباض حجمی چشمگیر همراه است و سرعت آن با اختلاف غلظت هیدروژن موجود در گاز و غلظت تعادلی متناسب است. بر همین پایه، صورت انتگرالی معادله سرعت برای حالتی که واکنش شیمیایی بین‌سطحی کنترل‌کننده است، در رابطه (۶) پیشنهاد شد. این رابطه هم کاهش شعاع قطره و هم نیروی محرکه ناشی از اختلاف غلظت گاز را لحاظ می‌کند.

_FeO/ _Fe)R]^(1/3) = [(_Fe- _FeO)/(r _FeO _Fe)] [2 _Fe O / _FeO]^(-1/3) ×-1)-1]-1

([kc(C -C)(1+K)/K]t (6

نمایش ساختار ریاضی معادله از متن اصلی

F e O F e R l 1 / 3 = F e - F e O r 0 F e O F e 2 F e 2 O 3 F e O - 1 / 3 k - 1 - 1 - 1

c (C 0 - C e) (1 + K l) K l t

در معادله (۶)، R درجه احیای مرحله گاز–مایع است؛ و به‌ترتیب چگالی مولی وستیت مایع و آهن فلزی برحسب مول بر مترمکعب، r شعاع اولیه ذره هماتیت برحسب متر، چگالی مولی هماتیت، C غلظت توده‌ای گاز احیاکننده، C غلظت تعادلی گاز در واکنش گاز–مایع، K ثابت تعادل، kc ثابت سرعت واکنش شیمیایی برحسب متر بر ثانیه و t زمان واکنش برحسب ثانیه هستند.

سمت چپ رابطه، انقباض هندسی قطره را با توجه به اختلاف چگالی مواد توصیف می‌کند و سمت راست نشان می‌دهد نیروی محرکه واکنش به اختلاف غلظت گاز وابسته است. این نتیجه با یافته کاتایاما و همکاران

هم‌راستاست: تعادل شیمیایی برگشت‌پذیر در سطح مشترک، محدوده واکنش را تعیین می‌کند. برای احیای مؤثر باید غلظت هیدروژن گاز به‌طور محسوسی بالاتر از مقدار تعادلی باقی بماند. از برازش معادله، ثابت‌های سرعت در دماهای ۱۴۲۷، ۱۴۷۷ و ۱۵۲۷ درجه سانتی‌گراد به‌ترتیب ۰٫۵۲، ۰٫۶۴ و ۰٫۹۳ متر بر ثانیه به دست آمدند و انرژی فعال‌سازی ۱۴۸ کیلوژول بر مول محاسبه شد. بزرگی این انرژی نشان‌دهنده نقش پررنگ واکنش شیمیایی در کنترل سرعت است و با اثر بازدارنده H O در پژوهش کاتایاما سازگاری دارد. بنابراین در دماهای بسیار بالا، مقاومت نفوذ در فیلم گازی لزوماً گلوگاه نیست؛ برخورد مؤثر مولکول‌های گاز با سطح اکسید مایع و تبدیل شیمیایی آن‌ها می‌تواند سرعت را محدود کند.

لی و همکاران [11، 33] برای مقایسه مستقیم احیای FeO در حالت جامد و مذاب، از وزن‌سنجی حرارتی هم‌دما استفاده کردند. پودر FeO در بوته پلاتینی قرار گرفت و آزمایش با دستگاه تحلیل حرارتی دما بسیار بالای Setaram مدل Setsys EVO TG-DTA 1750 انجام شد. در دماهای تعیین‌شده، هیدروژن خالص به نمونه دمیده می‌شد و آزمایش شاهد بدون نمونه نیز برای کسر خطای دستگاه و اثر شناوری صورت گرفت. پژوهش بر تغییر بنیادی سازوکار سینتیکی هنگام تبدیل FeO جامد به مایع متمرکز بود. مقایسه فرایندهای گاز–جامد–جامد، گاز–جامد–مایع و گاز–مایع–مایع نشان داد داده‌های هر دو حالت جامد و مایع با مدل توانی مامپل (Mampel Power) به‌خوبی برازش می‌شوند؛ ولی شرایط سینتیکی در حالت مایع مساعدتر است. بر این اساس، معادله‌های (۷) و (۸) برای دو ناحیه استخراج شدند.

برای مرحله احیا در حالت جامد و دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد، رابطه سینتیکی (۷) به دست آمد.

(d /dt = 0.00223 exp[-6990/(8.314T)] × 2 ^(1/2) (7

نمایش ساختار ریاضی معادله از متن اصلی

d d t = 0.00223 exp - 6990 8.314 T 2 1 / 2

برای حالت کاملاً مذاب در دماهای بالاتر از ۱۵۴۰ درجه سانتی‌گراد، رابطه سینتیکی (۸) تعیین شد.

(d /dt = 3.6136 exp[-115750/(8.314T)] × 2 ^(1/2) (8

نمایش ساختار ریاضی معادله از متن اصلی

d d t = 3.6136 exp - 115750 8.314 T 2 1 / 2

در روابط (۷) و (۸)، کسر تبدیل در احیاست. با رسم تابع مناسب ، ازجمله ² ¹ در برازش مدل، در برابر زمان t، ثابت سرعت واکنش در هر دما از شیب خط به دست می‌آید. برازش مجدد این ثابت‌ها با معادله آرنیوس نشان داد انرژی فعال‌سازی احیای FeO جامد بسیار کم و فقط بین ۵٫۸۵ تا ۹٫۱۵ کیلوژول بر مول است، درحالی‌که میانگین انرژی فعال‌سازی احیای FeO مایع ۱۰۴٫۷۴ کیلوژول بر مول به دست آمد.

لو و همکاران [34، 35] سینتیک احیای اکسید آهن مذاب را در دستگاه ذوب القایی مجهز به دمش هیدروژن از کف مطالعه کردند. در این دستگاه، کوره القایی پنج کیلوگرم گندله اکسیدی صنعتی با ترکیب عمدتاً Fe O را ذوب می‌کند و هیدروژن مستقیماً از راه یک پلاگ متخلخل حلقوی در کف بوته MgO به حمام مذاب تزریق می‌شود.

با مقایسه مدل‌های مختلف تابع سازوکار، مشخص شد فرایند احیا با دمش از کف از همه بهتر با «مدل واکنش در مرز فاز» (Phase Boundary Reaction Model) سازگار است. معادله سینتیکی آن به شکل رابطه (۹) ارائه شد.

(G( ) = 1 - (1-)^(1/2) = k(T)t (9

نمایش ساختار ریاضی معادله از متن اصلی

G ( ) = 1 - (1 -) 1 / 2 = k (T) t

در رابطه (۹)، کسر تبدیل، k(T) ثابت سرعت وابسته به دما و t زمان واکنش است. معادله از مدل هندسی «استوانه منقبض‌شونده» پیروی می‌کند: با پیشرفت احیا، مرز واکنش به‌تدریج به درون حمام یا قطره مذاب عقب می‌نشیند. جای‌گذاری داده‌های آزمایشگاهی و رسم رابطه مدل برحسب زمان، همبستگی خطی مناسبی نشان داد و شیب خط همان ثابت سرعت بود. در آزمایش ۱۵۵۰ درجه سانتی‌گراد، مقدار k(T)=2.01×10 ⁴ s ¹ اندازه‌گیری شد.

برای مقایسه یکپارچه یافته‌های سینتیکی، جدول ۱ نوع دستگاه، بازه دمایی و پارامترهای مهم اندازه‌گیری‌شده در مطالعات یادشده را کنار هم قرار می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد گام محدودکننده بسته به طراحی راکتور و شرایط جریان می‌تواند از واکنش شیمیایی به کنترل مختلط یا انتقال جرم تغییر کند؛ همچنین انرژی فعال‌سازی نسبتاً زیاد برخی واکنش‌های ذاتی سطح مشترک، حساسیت آن‌ها به دما را آشکار می‌کند.

پژوهشگران	دستگاه آزمایشگاهی	دما (°C)	پارامترهای اصلی سینتیک
بان‌یا و همکاران [8، 23، 24]	وزن‌سنجی حرارتی دما بالا با بوته آهنی	۱۴۰۰	k [H] = 1.6×10 kg-O·m ²·s ¹·Pa ¹
هایاشی و همکاران [13]	انتقال ذرات همراه گاز و سقوط ذرات	۱۵۵۰–۱۴۵۰	k = 1.58×10 kg/(m²·s·Pa)؛ Ea = 110 kJ/mol
ژنگ و همکاران [26، 27]	کوره القایی فرکانس متوسط با دمش از کف	حدود ۱۴۰۰	k ≈ 0.93–1.03 g(Fe)/(cm²·min)
کاتایاما و همکاران [28]	کوره مقاومتی عمودی، ترازوی حرارتی و بوته MgO	۱۴۵۰	k = 4.6×10 ⁴ g-O/(cm²·s·atm^(1/2))
چو و همکاران [29–32]	کوره سقوط ذرات دما بالا (HDTF)	۱۵۲۷–۱۴۲۷	k = 0.52 m/s در ۱۴۲۷ °C؛ 0.64 m/s در ۱۴۷۷ °C؛ 0.93 m/s در ۱۵۲۷ °C؛ Ea = 148 kJ/mol

پژوهشگران	دستگاه آزمایشگاهی	دما (°C)	پارامترهای اصلی سینتیک
لی و همکاران [11، 33]	وزن‌سنجی حرارتی هم‌دما با بوته پلاتینی	بالاتر از ۱۵۴۰	Ea = 104.74 kJ/mol
لو و همکاران [34، 35]	ذوب القایی با دمش هیدروژن از کف، بوته MgO	۱۵۵۰	$k = 2.01\times10^{-4}\ s^{-1}$

به‌طور کلی، مدل‌های سینتیکی موجود رفتار احیا را در شرایط آزمایشگاهی مختلف به‌خوبی توصیف می‌کنند و کارایی بالای واکنش در فاز مایع را تأیید می‌کنند. این داده‌ها پشتوانه‌ای ارزشمند برای طراحی راکتورهای آینده با انتقال جرم تقویت‌شده هستند. بااین‌همه، بخش اعظم ثابت‌های سرعت و روابط مرورشده از آزمایش‌های «نیمه‌ناپیوسته» به دست آمده‌اند: توده مشخصی از اکسید آهن مذاب در برابر جریان پیوسته گاز احیاکننده قرار گرفته است؛ مانند آزمایش وزن‌سنجی حرارتی، کوره القایی با دمش از کف یا راکتور سقوط ذرات همراه گاز. چنین سامانه‌هایی برای تفکیک سینتیک ذاتی و مقاومت‌های انتقال جرم بسیار سودمندند، اما از نظر هیدرودینامیک با راکتور صنعتی احیای مذاب تفاوت اساسی دارند. در بهره‌برداری پیوسته صنعتی، مذاب اکسیدی و هیدروژن احتمالاً هم‌جهت یا خلاف‌جهت جریان خواهند داشت و درنتیجه توزیع زمان ماند، سرعت نوسازی سطح تماس گاز–مایع و شکل لایه مرزی غلظت متفاوت خواهد بود. بنابراین تعمیم مستقیم ثابت‌های سرعت حاصل از آزمایش نیمه‌ناپیوسته به طراحی راکتور جریان پیوسته باید با احتیاط انجام شود. یکی از ضرورت‌های پژوهشی آینده، اعتبارسنجی این مدل‌ها در شرایط جریان پیوسته و ترجیحاً در واحد پایلوتی است که رژیم جریان مورد انتظار صنعت را بازآفرینی کند.

۴. عوامل مؤثر بر احیای هیدروژنی اکسیدهای آهن مذاب

۴.۱. اثر دمای احیا

پژوهش [11] نشان می‌دهد حالت فازی محصول احیا، وابستگی فرایند به دما را به‌شدت تغییر می‌دهد. وقتی آهن فلزیِ تولیدشده جامد است و سامانه سه فاز گاز–جامد–مایع دارد، بالا رفتن دما از ۱۴۸۰ به ۱۵۲۰ درجه سانتی‌گراد میانگین درجه احیا را از ۳۴٫۸۳ به ۷۳٫۹۸ درصد افزایش می‌دهد؛ بنابراین همبستگی مثبتی قوی وجود دارد. اما در بازه ۱۵۴۰ تا ۱۵۸۰ درجه، که بالاتر از نقطه ذوب آهن یعنی ۱۵۳۸ درجه است و محصول آهن نیز مایع می‌شود (سامانه دوفازی گاز–مایع)، درجه احیا همچنان با دما بالا می‌رود ولی شیب افزایش کمتر می‌شود.



اینفوگرافی آموزشی اختصاصی از پارامترهای اصلی فرایند؛ جایگزین نمودارهای پژوهشی منبع نیست.

با افزایش دما، مقدار آهن فلزی تشکیل‌شده نیز بیشتر می‌شود. هم‌زمان، کاهش کشش سطحی سبب کف‌کردن شدید حمام مذاب می‌شود؛ این پدیده سطح تماس گاز–مایع را افزایش می‌دهد و می‌تواند به واکنش احیا کمک کند. مشاهده میکروسکوپی نمونه‌ها نشان داد در دماهای پایین‌تر از نقطه ذوب آهن، وجود ذرات جامد در مذاب سیالیت را کم می‌کند و نفوذ درونی واکنش‌دهنده‌ها و محصولات را دشوار می‌سازد؛ درنتیجه هم واکنش سطح مشترک و هم به‌هم‌پیوستن ذرات آهن کند می‌شود و احتمال گیرافتادن سرباره افزایش می‌یابد. در مقابل، بالاتر از ۱۵۳۸ درجه، روان‌ترشدن مذاب و بهترشدن شرایط نفوذ به تکمیل احیا و جدایش مؤثرتر سرباره از آهن می‌انجامد.

اثر افزایش دما به ترکیب فازی سامانه نیز بستگی دارد. اگر FeO مایع ولی آهن تولیدی همچنان جامد باشد، بیشینه سرعت تبدیل با دما افزایش می‌یابد، اما زمان رسیدن به این بیشینه چندان کوتاه نمی‌شود. در عوض، وقتی FeO و Fe هر دو مایع‌اند، هم بیشینه سرعت تبدیل به‌طور محسوسی بیشتر می‌شود و هم زمان موردنیاز کاهش پیدا می‌کند. این یافته‌ها نشان می‌دهند در محیط پیچیده چندفازی، تأثیر افزایش دما محدودتر است؛ اما در سامانه‌ای که اجزای واکنش‌زا به‌طور کامل مذاب‌اند، افزایش دما فرایند را به شکلی آشکار تندتر و شدیدتر می‌کند [33].

مطالعه [29] همچنین نشان داد دما روی نحوه تجمع آهن احیاشده اثر تعیین‌کننده دارد. در دماهای نسبتاً پایین ۱۳۷۷ تا ۱۴۲۷ درجه، آهن فلزی به صورت ذرات ریز و نامنظم در وستیت مایع پراکنده است و به‌آسانی به هم نمی‌پیوندد. بالاتر از ۱۴۲۷ درجه، کاهش گران‌روی قطرات و افزایش سیالیت، جابه‌جایی و نفوذ ماده در مایع را تسهیل می‌کند. درنتیجه ذرات آهن پراکنده تحت اثر کشش سطحی به‌سرعت به هم ملحق می‌شوند و

سرانجام یک ذره بزرگ کروی آهن در میان سرباره مذاب شکل می‌گیرد. ثابت سرعت شیمیایی نیز با دما به‌شدت افزایش یافت: از ۰٫۵۲ متر بر ثانیه در ۱۴۲۷ درجه به ۰٫۹۳ متر بر ثانیه در ۱۵۲۷ درجه. بنابراین دمای بالا علاوه بر تقویت واکنش شیمیایی بین‌سطحی با انرژی فعال‌سازی ۱۴۸ کیلوژول بر مول، جوانه‌زنی و رشد ذرات آهن را نیز آسان می‌کند.

هایاشی و همکاران [13] نیز در بازه ۱۴۵۰ تا ۱۵۵۰ درجه سانتی‌گراد، وابستگی ثابت سرعت واکنش شیمیایی به دما را با رابطه آرنیوسِ معادله (۴) کمی کردند. این نتیجه بار دیگر نشان می‌دهد افزایش دما با غلبه بر سد انرژی فعال‌سازی، سرعت احیای اکسید آهن مایع را به شکل محسوسی افزایش می‌دهد.

۴.۲. اثر زمان احیا

مدل‌های سینتیکی مطرح‌شده در روابط (۶) تا (۹) همگی نشان می‌دهند با طولانی‌ترشدن زمان واکنش، درجه احیا عموماً بیشتر می‌شود. شکل ۷ مقاله اصلی تغییر درجه احیا با زمان را، بر اساس داده‌های [11]، نشان می‌دهد؛ رنگ‌های مختلف در آن مربوط به گروه‌های آزمایش متفاوت‌اند.

شکل 7 در مقاله اصلی (بازنشر نشده)

تغییرات درجه احیا با زمان ۰٫۵ تا ۳۰ دقیقه؛ رنگ ستون‌ها گروه‌های آزمایش و خط میانگین، همراه با میله‌های خطای پراکندگی داده‌ها [11].

مشاهده تصویر در وب‌سایت ناشر

در پنج دقیقه نخست، میانگین درجه احیا از ۳٫۹۰ به ۲۶٫۲۳ درصد می‌رسد. با توجه به ارتباط درجه احیا و ظرفیت آهن، می‌توان به‌طور مقدماتی نتیجه گرفت که در این مرحله اکسید آهن با ظرفیت بالاتر، مانند Fe_2O_3، عمدتاً به FeO تبدیل می‌شود. در دقیقه دهم، درجه احیا به ۵۹٫۴۹ درصد می‌رسد که نشانه آغاز تبدیل FeO به آهن فلزی است. در ده دقیقه نخست، میانگین نرخ گزارش‌شده حدود ۵٫۵۶ واحد در دقیقه است. پس از دقیقه دهم، واکنش به‌طور محسوسی کند می‌شود: درجه احیا تا مراحل بعدی فقط از ۵۹٫۴۹ به ۹۶٫۵۰ درصد افزایش می‌یابد و نرخ متوسط به حدود ۱٫۸۵ واحد در دقیقه می‌رسد؛ این بازه به ادامه تبدیل FeO به Fe مربوط است. بررسی‌های ظاهری و میکروسکوپی نمونه‌ها نیز این تفسیر را تأیید می‌کنند: در آغاز، واکنش شیمیایی کنترل‌کننده است؛ اما در مراحل پایانی، گران‌روی سرباره و نفوذ درونی اهمیت بیشتری می‌یابند و ذرات آهن تجمع کرده و رشد می‌کنند. در آزمایش‌های بان‌یا نیز سه ترکیب متفاوت گاز در ۴۰ دقیقه نخست رفتار مرتبه اول و رابطه خطی با زمان نشان دادند و سپس سرعت واکنش به‌شدت کاهش یافت.

۴.۳. اثر دبی گاز احیاکننده

بان‌یا و همکاران [8] نشان دادند وقتی دبی گاز کم است، سرعت بسیار بالای واکنش شیمیایی در سطح مایع باعث می‌شود انتقال جرم در فاز گاز به‌تنهایی سرعت کلی را محدود کند. ثابت سرعت ظاهری k با توان دوسوم دبی گاز متناسب بود. در دبی‌های بیشتر، کنترل سرعت به‌صورت مختلط و تحت تأثیر هم‌زمان انتقال جرم گاز و واکنش شیمیایی سطح مشترک درمی‌آید. این یافته نشان می‌دهد فقط با زیادکردن دبی گاز نمی‌توان همیشه مقاومت انتقال جرم فیزیکی را به‌طور کامل حذف کرد و سرعت خالص واکنش بین‌سطحی را اندازه گرفت.

مطالعات دیگر [11] نیز همین رفتار را تأیید کرده‌اند. در دبی هیدروژن کمتر از ۳ لیتر بر دقیقه، شرایط نفوذ خارجی گاز تأثیر چشمگیری بر احیا دارد؛ ولی با عبور دبی از ۳ لیتر بر دقیقه، نقش نفوذ بیرونی کاهش می‌یابد. در آزمایش‌های هم‌دما روی وستیت جامد و مایع [33] نیز مشاهده شد که پس از رسیدن به آستانه معینی، افزایش بیشتر دبی گاز احیاکننده تقریباً اثری بر سرعت و درجه نهایی تبدیل ندارد.

۴.۴. اثر ترکیب گاز احیاکننده

در دبی ثابت گاز و دماهای ۱۴۰۰ و ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد، فشارهای جزئی هیدروژن برابر با ۰٫۰۱، ۰٫۰۳، ۰٫۰۵ و ۰٫۱ اتمسفر بررسی شد؛ فشارهای بالاتر واکنش را آن‌قدر شدید می‌کردند که اندازه‌گیری دقیق دشوار می‌شد. نتایج نشان داد نوع گاز بی‌اثر بر سرعت احیای وستیت مایع اثر قابل‌توجه دارد. در تمام شرایط آزمایش، ترتیب سرعت‌ها چنین بود: [8] $He–H > N–H > Ar–H$. پژوهشگران تفاوت‌ها را به اثر خواص فیزیکی گازها بر هیدرودینامیک نسبت دادند و از همین رو اعداد رینولدز و اشمیت را در استخراج رابطه (۱) دخالت دادند. با وجود ضریب نفوذ بالای هلیم، چگالی کم آن در دبی یکسان به عدد رینولدز بسیار کوچک منجر می‌شود و توضیح می‌دهد که چرا طبق رابطه (۱)، مخلوط $He–H$ کمترین ثابت سرعت را داشته است.

در مقابل، در سامانه انتقال ذرات همراه گاز [13]، تغییر نوع گاز بی‌اثر تفاوت معناداری در سرعت یا ثابت سرعت احیا ایجاد نکرد (شکل ۸). در دمای ۱۵۰۰ درجه و سهم ثابت ۳۰ درصدی هیدروژن، مقادیر سرعت و ثابت سرعت برای مخلوط‌های $N–H$ و $He–H$ تقریباً برابر بودند. پژوهشگران چهار غلظت هیدروژن ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد را نیز آزمودند. در غلظت پایین ۵ تا ۱۰ درصد، سرعت احیا تقریباً به‌صورت خطی با غلظت هیدروژن بیشتر شد؛ اما در غلظت‌های ۲۰ و ۳۰ درصد، افزایش سرعت دیگر خطی نبود و ثابت سرعت ظاهری کاهش یافت. علت آن است که در غلظت‌های پایین، واکنش شیمیایی سطح مشترک تقریباً به‌تنهایی کنترل‌کننده است؛ با زیادشدن هیدروژن و شتاب‌گرفتن واکنش، مقاومت انتقال جرم در فاز مایع درون قطره افزایش می‌یابد و به محدودیت مهمی تبدیل می‌شود. درنتیجه هرچند سهم بیشتر هیدروژن سرعت کل را افزایش می‌دهد، کاهش ثابت سرعت ظاهری در غلظت‌های زیاد نشان می‌دهد کنترل از واکنش شیمیایی منفرد به کنترل مختلطِ واکنش شیمیایی و

انتقال جرم مایع تغییر کرده است.

شکل 8 در مقاله اصلی (بازنشر نشده)
رابطه ثابت سرعت، سرعت احیا و درصد هیدروژن در سامانه انتقال ذرات همراه گاز [13].

مشاهده تصویر در وب‌سایت ناشر

در آزمایش‌های دیگری [33] در دمای ۱۵۶۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت‌های هیدروژن ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ درصد آزمایش شد. نتایج نشان داد در همه شرایط، احیا در پایان کامل بود و درجه تبدیل به ۱ رسید؛ بنابراین تغییر سهم هیدروژن بر درجه نهایی احیا اثر نداشت، اما افزایش غلظت هیدروژن فرایند را به‌طور چشمگیری سریع‌تر کرد.

۴.۵. اثر ترکیب و ساختار سرباره

ناگاساکا و همکاران [24] در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، سینتیک واکنش بین‌سطحی احیای FeO مایع با هیدروژن را در سرباره‌های دارای افزودنی‌های مختلف بررسی کردند. افزودن CaO ثابت سرعت را اندکی افزایش داد، درحالی‌که SiO آن را کاهش داد. هایاشی و همکاران [36] نیز در راکتور انتقال ذرات همراه گاز، اثر افزودن ۱۴٫۵ درصد CaO، ۱۸٫۲ درصد SiO و ۵٫۱۵ درصد Al O را مطالعه کردند. نتایج آن‌ها به همین ترتیب نشان داد CaO سرعت احیای FeO را بیشتر می‌کند، SiO آن را کاهش می‌دهد و Al O اثر چشمگیری ندارد. مطالعات دیگر بر احیا با CO نیز نشان داده‌اند که افزایش مقدار SiO در سرباره مذاب، سرعت احیای FeO را به میزان قابل‌توجهی کم می‌کند [37–39].

در بررسی اثر ترکیب سرباره [11]، لی یانگ از پودر سنگ‌آهن با مقدار زیاد سیلیس استفاده کرد که سرباره نهایی آن نقطه ذوب بسیار بالایی داشت. افزودن CaO نه‌تنها نقطه ذوب سرباره را به‌طور چشمگیری پایین آورد، بلکه حساسیت گران‌روی به دما و درصد FeO را هم کمتر کرد. در ذوب پودر سنگ‌آهن بدون کمک‌ذوب بازی اولیه، FeO زیادِ مذاب به‌عنوان اکسید بازی عمل می‌کرد و در ابتدا گران‌روی را پایین نگه می‌داشت. اما با پیشرفت احیا و کاهش FeO به کمتر از ۵۰ درصد، گران‌روی سرباره به‌شدت افزایش می‌یافت و نفوذ درونی را کند می‌کرد. در مقابل، وقتی ترکیب سرباره با CaO تا بازیسیته ۱٫۲ تنظیم شد، حتی با کاهش FeO نیز گران‌روی پایین باقی ماند و واکنش احیا با سرعت مطلوب ادامه پیدا کرد.

برای جداکردن اثر هر ترکیب، آزمایش‌هایی با مواد خالص نیز انجام شد. هر دو اکسید SiO و Al O سرعت احیای FeO مذاب با هیدروژن را کاهش دادند، اما اثر منفی سیلیس شدیدتر بود. با افزایش SiO از ۱۰ به ۵۰ درصد مولی، ثابت سرعت کمتر شد و در مقدار ۵۰ درصد مولی SiO، درجه نهایی احیا فقط ۵۴٫۶۵ درصد بود.

Al_2O_3 نیز سرعت را پایین آورد، ولی احیای کامل هنوز امکان‌پذیر بود. افزودن CaO به سامانه دوجزئی $FeO–SiO_2$، هم سرعت واکنش و هم درجه تبدیل نهایی را به‌طور محسوسی بهبود بخشید.

این رفتار با نظریه ساختار سرباره توضیح داده می‌شود. SiO_2 «شبکه‌ساز» است: با افزایش آن، تعداد اکسیژن‌های غیرپل‌زن (NBO/T) کاهش می‌یابد و درجه پلیمری‌شدن سرباره بیشتر می‌شود؛ به این ترتیب، شبکه متراکم چهاروجهی‌های سیلیکاتی شکل می‌گیرد. این شبکه نه‌فقط گران‌روی را بالا می‌برد، بلکه در مقیاس ریز، جذب H بر سطح FeO مذاب و برهم‌کنش آن با یون O^{2-} را دشوار می‌کند و سرعت واکنش شیمیایی بین‌سطحی را پایین می‌آورد. افزودن CaO این شبکه پیچیده Si–O را در سرباره $FeO–SiO_2$ می‌شکند، تعداد اکسیژن‌های غیرپل‌زن را بیشتر و درجه پلیمری‌شدن را کمتر می‌کند. درنتیجه مقدار O^{2-} آزاد افزایش می‌یابد، شرایط جذب هیدروژن در سطح مذاب بهبود پیدا می‌کند و هم سرعت و هم درجه نهایی احیا بیشتر می‌شود.

۵. نتیجه‌گیری و چشم‌انداز

۵.۱. نتیجه‌گیری

با وجود اختلاف نتایج پایگاه‌های داده در دماهای بالا، به‌ویژه در بازه تغییر فاز FeO و Fe، احیای وستیت مذاب با هیدروژن از نظر ترمودینامیکی امکان‌پذیر است. بااین‌حال، فشار جزئی تعادلی هیدروژن با دما تغییر می‌کند و نزدیک نقاط تغییر فاز، رفتار غیرخطی دارد.

سرعت احیای هیدروژنی اکسیدهای آهن مذاب به‌مراتب بالاتر از حالت جامد است و گام کنترل‌کننده سرعت با شرایط آزمایش تغییر می‌کند. پس از حذف اثر نفوذ خارجی، سرعت ذاتی واکنش شیمیایی بسیار زیاد و انرژی فعال‌سازی ظاهری آن بالاتر از حالت جامد است. پژوهش‌های موجود مدل‌های سینتیکی متعددی ارائه کرده‌اند و مقادیر ثابت سرعت را در شرایط گوناگون اندازه گرفته‌اند.

دما، زمان واکنش، دبی و ترکیب گاز احیاکننده و ترکیب سرباره همگی بر نتیجه احیا اثر می‌گذارند. دمای بیشتر واکنش و جدایش آهن از سرباره را تقویت می‌کند، اما کف‌کردن حمام باید کنترل شود. زمان بیشتر، درجه احیا را افزایش می‌دهد، گرچه در مرحله پایانی نفوذ درونی مانع مهمی است. افزایش دبی گاز واکنش را سریع‌تر می‌کند، اما پس از آستانه مشخص، سود آن اندک می‌شود. نوع گاز همراه نیز از راه تغییر انتقال جرم گازی بر سرعت ظاهری اثر دارد. ساختار سرباره، به‌ویژه مقدار SiO_2 و CaO، گران‌روی مذاب و فعالیت Fe^{2+} را تغییر می‌دهد و از این طریق سرعت احیا را کنترل می‌کند.

۵.۲. چشم‌انداز پژوهشی

هنوز در داده‌های ترمودینامیکی سامانه‌های مذاب دما بالا اختلاف‌های مهمی وجود دارد. بنابراین باید اندازه‌گیری‌های تجربی دقیق‌تر و محاسبات تکمیلی انجام شود تا پایگاه داده‌ای یکپارچه و قابل‌اعتماد برای طراحی و شبیه‌سازی فرایند فراهم آید. از سوی دیگر، بیشتر مطالعات با دستگاه‌های کوچک و شرایطی دور از محیط واقعی صنعت انجام شده‌اند؛ در آینده باید تجهیزات آزمایشگاهی بزرگ‌تر و پایلوت‌هایی ساخته شود که شرایط جریان حمام مذاب را بهتر شبیه‌سازی کنند تا واکنش‌های چندفازی گاز–مایع–جامد بررسی شوند. همچنین، باوجود پیچیدگی ترکیب سرباره در کارخانه، پژوهش‌های فعلی عمدتاً بر سامانه‌های ساده متمرکز بوده‌اند. مطالعه سرباره‌های چندجزئی واقعی برای روشن‌شدن اثرهای تقویتی یا بازدارنده متقابل اکسیدهای مختلف بر احیای هیدروژنی ضروری است.

مشارکت نویسندگان

طراحی مفهومی پژوهش: J.Z.؛ انجام بررسی‌ها: B.F.؛ نگارش نسخه اولیه: X.Z.؛ بازبینی و ویرایش متن: Y.W.؛ مدیریت پروژه: S.L.؛ تأمین مالی: Z.L. تمامی نویسندگان نسخه منتشرشده را مطالعه و تأیید کرده‌اند.

حمایت مالی

این پژوهش از حمایت بنیاد ملی علوم طبیعی چین با شماره‌های 52374319 و 52574368 و برنامه حمایت از پژوهشگران جوان ممتاز انجمن علم و فناوری چین (CAST) با شناسه YESS20230029 بهره‌مند شده است.

دسترسی به داده‌ها

در این پژوهش داده جدیدی ایجاد یا تحلیل نشده است.

قدردانی

نویسندگان اعلام کرده‌اند که هنگام آماده‌سازی مقاله از DeepSeek V3.2 برای ترجمه زبانی، ویرایش انگلیسی، اصلاح دستور زبان و بهبود خوانایی استفاده کرده‌اند. آنان خروجی را بازبینی و ویرایش کرده‌اند و مسئولیت کامل محتوای منتشرشده را برعهده گرفته‌اند.

تعارض منافع

نویسندگان اعلام کرده‌اند هیچ تعارض منافعی ندارند.

پیوست الف: روش محاسبه تعادل ترمودینامیکی

برای روشن‌کردن و بررسی مبنای شیمی‌فیزیکی منحنی‌های تعادل شکل ۲، در ادامه روش متداول محاسبه بر اساس اصل کمینه انرژی آزاد گیبس توضیح داده می‌شود.

الف.۱. مدل‌های ترمودینامیکی و آلوتروپی آهن

ترکیب تعادلی گاز در احیای اکسیدهای آهن از راه محاسبه انرژی آزاد گیبس استاندارد سامانه واکنش به دست می‌آید. با استفاده از قانون کیرشهف و رابطه گیبس–هلمهولتز می‌توان انرژی آزاد مولی استاندارد هر جزء، G°T، را برحسب دما، T، از تابع ظرفیت گرمایی ویژه آن محاسبه کرد.

ظرفیت گرمایی در فشار ثابت، C، به‌صورت تابع زیر از دما بیان می‌شود.

$$C = A + B\cdot10^{(-3)}\cdot T + C\cdot10^{5}\cdot T^{(-2)} + D\cdot10^{(-6)}\cdot T^{2}$$

نمایش ساختار ریاضی معادله از متن اصلی

C p = A + B 10 - 3 T + C 10 5 T - 2 + D 10 - 6 T 2

با انتگرال‌گیری از روابط آنتالپی و آنتروپی، می‌توان انرژی آزاد مولی استاندارد یک ماده، G°T، را مطابق رابطه ریاضی زیر برازش کرد.

$$G°T = H - A\,T\ln T - (B\cdot10^{3}/2)T^{2} - (C\cdot10/6)T^{(-1)} - (D\cdot10/2)T^{3} + I\,T$$

نمایش ساختار ریاضی معادله از متن اصلی

G T = H 0 - A T ln T - B 10 3 2 T 2 - C 10 5 6 T - 1 - D 10 6 2 T 3 + I T

برای پیش‌بینی دقیق تعادل در دماهای بالا، به‌ویژه نزدیک مرزهای تغییر فاز، باید دگرشکلی بلوری یا آلوتروپی آهن جامد و غیراستوکیومتری وستیت لحاظ شود. در محاسبات مقاله، FeO جامد با داده‌های ترکیب غیراستوکیومتری O . Fe تقریب زده شده است. علاوه بر این، ضرایب ظرفیت گرمایی ویژه آهن بر حسب فاز در بازه‌های دمایی جداگانه تنظیم شده‌اند:

- Sol-A: آهن آلفا (Fe-)، ساختار BCC و فرومغناطیس؛ ۲۵ تا ۷۶۰ درجه سانتی‌گراد.
- Sol-B: آهن آلفا (Fe-)، ساختار BCC و پارامغناطیس؛ ۷۶۰ تا ۹۱۰ درجه سانتی‌گراد.
- Sol-C: آهن گاما (Fe-)، ساختار FCC؛ ۹۱۰ تا ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد.
- Sol-D: آهن دلتا (Fe-)، ساختار BCC؛ ۱۴۰۰ تا ۱۵۳۶ درجه سانتی‌گراد.
- Liq: آهن مایع؛ ۱۵۳۶ تا ۲۸۷۵ درجه سانتی‌گراد.

این انتگرال‌گیری تکه‌ای باعث می‌شود گرمای نهان تغییر فاز به‌طور ضمنی در G°T وارد شود و به همین دلیل نقاط تغییر شیب غیرخطی منحنی‌های تعادل در دماهای بالا قابل توضیح‌اند.

الف.۲. محاسبه نسبت تعادلی هیدروژن

برای واکنش مشخص احیای اکسید آهن مذاب با هیدروژن در دمای بالا، واکنش برگشت‌پذیر زیر در نظر گرفته می‌شود.

(FeO(l) + H (g) Fe(l) + H O(g

نمایش ساختار ریاضی معادله از متن اصلی

(F e O (l) + H 2 (g) F e (l) + H 2 O (g

تغییر انرژی آزاد گیبس استاندارد واکنش، G °، از تفاضل مجموع انرژی‌های آزاد مولی استاندارد محصولات و واکنش‌دهنده‌ها محاسبه می‌شود. ثابت تعادل ترمودینامیکی K نیز از رابطه زیر به G ° وابسته است.

(G° = -RT ln K = -RT ln(P_H O/P_H

نمایش ساختار ریاضی معادله از متن اصلی

G = - R T ln K = - R T ln P H 2 O P H 2

اگر فشار کل سامانه یک اتمسفر فرض شود، به‌گونه‌ای که P_H +P_H O=1، و فعالیت فازهای چگال خالص را برابر یک بگیریم، کسر حجمی تعادلی هیدروژن لازم برای واکنش از رابطه زیر به دست می‌آید.

[((H /(H +H O) = 1 / [1 + exp(- G°/(RT

نمایش ساختار ریاضی معادله از متن اصلی

H 2 H 2 + H 2 O = 1 1 + exp - G R T

با جای‌گذاری ضرایب ظرفیت گرمایی ویژه A، B، C و D و ثابت‌های انتگرال‌گیری در روابط بالا، منحنی‌های

پیوسته تعادل در نواحی مختلف فازی حاصل می‌شوند؛ همان منحنی‌هایی که در شکل ۲ مقاله اصلی ارائه شده‌اند.

منابع اصلی مقاله

1. Tang, J.; Chu, M.; Li, F.; Zhou, Y.; Wang, J.; Li, S.; Liu, Z. Development Status and Future Trend of Hydrogen Metallurgy in China. Hebei Metall. **2020**, 8, 1–6. [] []
2. Du, Y.; Guo, H.; You, G.; Mao, S.; Cao, W. Research Progress on Green and Low-carbon Hydrogen Metallurgy Technology. Min. Eng. **2024**, 22, 62–65. []
3. Patisson, F.; Mirgaux, O. Hydrogen ironmaking: How it works. Metals **2020**, 10, 922. [] [CrossRef] []
4. Guo, P.; Zhao, P.; Pang, J.; Cao, C. Technical Analysis on Smelting Reduction Ironmaking Process. Iron Steel Vanadium Titan. **2009**, 30, 1–9. []
5. Mao, Q.; Wu, L.; Meng, Y.; Hou, J.; Zhang, J.; Zhang, Q.; Li, Y. Discussion on low carbon hydrogen base molten reduction ironmaking technology. Metall. Stand. Qual. **2025**, 63, 14–20, 27. []
6. Xu, T.; Zhang, Y.; Bu, E.; Zhou, H.; Ren, J.; Liu, Z.; Wang, K. Hydrogen-Based Smelting Reduction Low-Carbon Smelting Technology. Available online: https://kns.cnki.net/kcms2/article/abstract?v=lLcTIqQqO-3nOsZmo-N8paY7B07nprg6_RjpH3rf4ytuJkjLxdaP7uqV8INEJx-_nOif7Vo_JShR0JDKySaIuvnXZF0mAEGhL4P3mtSM5691—ErDIgf87XbMOORAJKU3O6ZdMY4hU8fmQpeOYozNGcfC3OFon2Zvxwd07dR-5rDLWBjeA9_A==&uniplatform=NZKPT&language=CHS (accessed on 7 March 2026).
7. Edelson, J. Method for Reducing Particulate Iron Ore to Molten Iron with Hydrogen as Reductant. U.S. Patent 5,464,464, 7 November 1999. []
8. Ban-ya, S.; Iguchi, Y.; Nagasaka, T. Rate of reduction of liquid wüstite with hydrogen. Tetsu Hagané **1984**, 70, 1689–1696. [] [CrossRef] [] [PubMed]
9. Badr, K. Smelting of Iron Oxides Using Hydrogen Based Plasmas. Ph.D. Thesis,

[] .Montanuniversität Leoben, Leoben, Austria, 2007

10. Cao, C.; Guo, P.; Zhao, P.; Pang, J. Study on High Temperature Molten Hydrogen Metallurgy. Iron Steel Vanadium Titan. **2009**, 30, 1–6. []

11. Li, Y. Study on Phase Study on Phase Evolution and Reduction Kinetics of Molten Iron Oxides Reduced by Hydrogen. Ph.D. Thesis, University of Science and Technology Beijing, Beijing, China, 2022. []

12. Huang, X. Principles of Ferrous Metallurgy; Metallurgical Industry Press: Beijing, China, 2013; pp. 44–273. []

13. Hayashi, S.; Iguchi, Y. Hydrogen Reduction of Liquid Iron Oxide Fines in Gas-conveyed System. ISIJ Int. **1994**, 34, 555–561. [] [CrossRef] []

14. Barin, I.; Knacke, O. Thermochemical Properties of Inorganic Substances; Springer: Berlin, Germany, 1973; pp. 270–309. []

15. Barin, I.; Knacke, O.; Kubaschewski, O. Thermochemical Properties of Inorganic Substances (Supplement); Springer: Berlin, Germany, 1977; pp. 286–326. []

16. Ye, D.; Hu, J. Handbook of Practical Inorganic Thermodynamic Data, 2nd ed.; Metallurgical Industry Press: Beijing, China, 2002; pp. 47–228. []

17. Chen, S.; Zhang, J.; Wang, Y.; Wang, T.; Li, Y.; Liu, Z. Thermodynamic study of H2-FeO based on the principle of minimum Gibbs free energy. Metals **2023**, 13, 225. [] [[CrossRef] []

18. Guo, H. The Course of Metallurgical Physical Chemistry, 2nd ed.; Metallurgical Industry Press: Beijing, China, 2012; pp. 223–314. []

19. Wang, F.; Wang, X. Mathematica and Its Applications to Mathematics; China Agriculture Press: Beijing, China, 2013; pp. 255–327. []

20. MATLAB, version 9.11; Software for Technical Computation; MathWorks, Inc.: Natick, MA, USA, 1984.

21. Dmitriev, A.N.; Vusikhis, A.S.; Sitnikov, V.A.; Leontiev, L.I.; Kudinov, D.Z. Thermodynamic modeling of iron oxide reduction by hydrogen from the B2O3-

[] [CaO-FeO melt in bubbled layer. Isr. J. Chem. **2007**, 47, 299–302. [] [CrossRef

.22 Bale, C.W.; Bélisle, E.; Chartrand Degterov, S.A.; Eriksson, G.E.A.H.; Hack, K.; Mahfoud, R.B.; Petersen, S. FactSage Thermochemical Software and Databases, [] [2010–2016. Calphad **2016**, 54, 35–53. [] [CrossRef

.23 Nagasaka, T.; Ban-ya, S. Rate of reduction of liquid iron oxide. Tetsu Hagané **1992**, [] [78, 1753–1767. [] [CrossRef

.24 Nagasaka, T.; Hino, M.; Ban-ya, S. Interfacial kinetics of hydrogen with liquid slag [] [containing iron oxide. Metall. Mater. Trans. B **2000**, 31, 945–955. [] [CrossRef

.25 Ni, X.; Luo, L.; Yang, S.; Zheng, S. Experiment Study on Smelting Reduction with Carbon and Bottom-blowing Hydrogen. In Proceedings of the 2008 Annual Conference on Non-Blast Furnace Ironmaking of The Chinese Society for Metals, [] .Shanghai, China, 15–17 October 2008; pp. 315–320

.26 Zheng, S.B.; Sun, K.Q.; Hao, X.B.; Yang, S.L.; Wang, D.Y. Kinetics Test of Hydrogen- [] .Carbon Smelting Reduction. China Metall. **2013**, 23, 15–19

.27 Zheng, S.; Ni, X.; Qi, Y.; Li, Z.; Hong, X.; Xu, J. Study on C-H2 smelting reduction process and reactor structure. In Proceedings of the 2008 Annual Conference on Non-Blast Furnace Ironmaking of The Chinese Society for Metals, Shanghai, China, [] .15–17 October 2008; pp. 272–275

.28 Katayama, H.; Taguchi, S.; Tsuchiya, N. Reduction of iron oxide in molten slag with [] [H2 gas. Tetsu Hagané **1982**, 68, 2279–2286. [] [CrossRef

.29 Xing, L.; Qu, Y.; Wang, C.; Shao, L.; Zou, Z. Gas liquid reduction behavior of hematite ore fines in a flash reduction process. Metall. Mater. Trans. B **2020**, 51, [] [1233–1242. [] [CrossRef

.30 Wang, X.; Fu, G.; Qu, Y.; Zhu, M. Flash reduction behavior of magnetite concentrate particles in methane-nitrogen atmospheres. Steel Res. Int. **2019**, 90, 1800569. [] [] [[CrossRef

.31 Qu, Y.; Yang, Y.; Zou, Z.; Zeilstra, C.; Meijer, K.; Boom, R. Melting and Reduction Behaviour of Individual Fine Hematite Ore Particles. ISIJ Int. **2015**, 55, 149–157. []

[] [[CrossRef

32. Qu, Y.; Xing, L.; Wang, C.; Shao, L.; Zou, Z. Kinetic characterization of flash reduction process of hematite ore fines under hydrogen atmosphere. Int. J. Hydrog. Energy **2020**, 45, 31481–31493. [] [CrossRef []

33. Zhang, J.; Li, Y.; Liu, Z.; Wang, T.; Wang, Y.; Li, K.; Zhang, Y. Isothermal kinetic analysis on reduction of solid/liquid wüstite by hydrogen. Int. J. Miner. Metall. Mater. **2022**, 29, 1830–1838. [] [CrossRef []

34. Lu, L.; Wang, F.; Wang, H.; Qiu, J.; Ping, X. Kinetic Analysis of Molten Oxide Reduction Using Bottom-Blown Hydrogen Injection. Metals **2024**, 14, 1255. [] [] [CrossRef

35. Lu, L.; Wang, F.; Wang, H.; Qiu, J.; Ping, X. Research status of thermodynamics and kinetics of carbon-hydrogen reduction of molten iron oxides. J. Iron Steel Res. **2024**, 36, 150–162. []

36. Hayashi, S.; Iguchi, Y. Influence of gangue species on hydrogen reduction rate of liquid wüstite in gas-conveyed systems. ISIJ Int. **1995**, 35, 242–249. [] [CrossRef []

37. Kim, W.M.; Gränzdörffer, G.; Fine, H.A. The kinetics of reduction of iron oxide from molten slag. Steel Res. **1989**, 60, 166–170. [] [CrossRef []

38. Jahanshahi, S.; Wright, S. Kinetics of Reduction of CaO-FeOx-MgO-PbO-SiO_2 Slags by CO-CO_2 Gas Mixtures. Metall. Mater. Trans. B **2017**, 48, 2057–2066. [] [] [CrossRef

39. Nakamoto, M.; Ono-Nakazato, H.; Kawabata, H.; Usui, T.; Tanaka, T. Reduction behavior of FeO compact including molten slag. ISIJ Int. **2004**, 44, 2100–2104. [] [] [CrossRef

یادداشت ناشر: دیدگاه‌ها، داده‌ها و مطالب ارائه‌شده در آثار منتشرشده صرفاً متعلق به نویسندگان و مشارکت‌کنندگان آن آثار است و لزوماً نظر MDPI یا سردبیران نشریه نیست. ناشر و سردبیران مسئولیتی در قبال آسیب احتمالی به اشخاص یا اموال بر اثر کاربرد ایده‌ها، روش‌ها، دستورالعمل‌ها یا محصولات معرفی‌شده

در محتوای مقاله نمی‌پذیرند.

اطلاعات منبع: Zhou, Xuejun; Zhang, Jianliang; Wang, Yaozu; Feng, Ben; Lu, Shaofeng; Liu, Zhengjian؛ MDPI / Hydrogen؛ 02-05-2026؛ https://doi.org/10.3390/hydrogen7020060. **مجوز:** CC BY 4.0. تغییرات: ترجمه فارسی متن و زیرنویس‌ها، تنظیم مجدد جدول، افزودن تصاویر آموزشی مستقل، حذف بازنشر ۸ شکل اقتباسی با مجوز نامشخص.

نسخه آنلاین مقاله: https://landing.steelexperts.ir/2026/10/26/sx-r010-hydrogen-molten-reduction/

SteelExperts.ir