

## Modeling, kinetics investigation and determining the controlling mechanisms of atmospheric oxidation of “Cold-Briquetted Iron and Carbon (CBIC)”

\*Pouyan Paknahad<sup>1</sup>, Masoud Askari<sup>2</sup>

1- PhD candidate, Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.

2- Assistant Professor, Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.

**Citation:** Paknahad P, Askari M. Modeling, kinetics investigation and determining the controlling mechanisms of atmospheric oxidation of “Cold-Briquetted Iron and Carbon (CBIC)”. *Metallurgical Engineering* 2020; 23(3): 206-219 <http://dx.doi.org/10.22076/ME.2021.131118.1293>

 <http://dx.doi.org/10.22076/ME.2021.131118.1293>

### ABSTRACT

In this study, the atmospheric oxidation behavior of Cold Direct Reduced Iron (CDRI), Hot Briquetted Iron (HBI) and Cold Briquetted Iron and Carbon (CBIC) was modeled by obtained experimental results from oxidation tests using Design Of Experiments (DOE) method. 3-month oxidation tests at 25, 65 and 110 °C and relative humidity of 30 and 90% were also done on CDRI and CBIC to study the kinetics and determine the controlling mechanisms of their oxidation process. The results showed that increasing the environmental temperature from 25 to 65 °C raises oxidation rate 2 to 2.5 times. Moreover, raising the temperature from 25 to 110 °C makes the oxidation rate larger up to 4 times. On the other hand, changing the controlling mechanism of oxidation of Direct Reduced Iron (DRI) family products took place sooner at higher temperatures. This is due to the higher kinetics of oxidation reactions at higher temperatures which accelerates the formation of oxidation products and blocking the pores near the surface. Activation energy of the first stage oxidation of CDRI and CBIC was measured in the range of 105-138 KJ/mole indicating the process was mixed-controlled (by chemical reaction and diffusion). But, the much lower activation energy of the second stage (30-42 KJ/mole) showed that diffusion was the only controlling factor of this process.

**Keywords:** Cold-Briquetted Iron and Carbon, Oxidation modelling, Oxidation kinetics, Activation energy.

Received: 18 July 2020 | Accepted: 7 February 2021

■ ..... ■

\* *Corresponding Author:*

Pouyan Paknahad, M.Sc.

Address: Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.

Tel: +98 (9112702946)

E-mail: pouyan.paknahad@gmail.com

## مدل سازی، بررسی سینتیکی و تعیین مکانیزم‌های اکسیداسیون محصول "بریکت سرد آهن و کربن"

\*پویان پاک‌نهاد<sup>۱</sup>، مسعود عسگری<sup>۲</sup>

۱- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران.

۲- استادیار، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران.

### چکیده

در پژوهش حاضر با استفاده از نتایج آزمون‌های افت درجه فلزی محصولات آهن اسفنجی سرد (CDRI)، بریکت داغ آهن اسفنجی (HBI) و بریکت سرد آهن و کربن (CBIC) و به کارگیری روش طراحی آزمایش‌ها، به مدل سازی رفتار اکسیداسیون آنها در شرایط محیطی پرداخته شد. همچنین آزمون‌های اکسیداسیون ۳ ماهه محصولات CDRI و CBIC در محیط با دماهای ۶۵، ۷۵، ۸۵ و ۱۱۰ °C و رطوبت‌های نسبی ۳۰ و ۹۰ درصد انجام شد تا سینتیک و مکانیزم‌های کنترل کننده اکسیداسیون این محصولات مورد بررسی قرار گیرد. نتایج بدست آمده نشان داد که افزایش دمای محیط از ۲۵ °C به ۶۵ °C باعث ۲ تا ۲/۵ برابر شدن سرعت افت درجه فلزی محصولات خانواده آهن اسفنجی (DRI) می‌گردد در حالی که افزایش دمای محیط به ۱۱۰ °C، نرخ افت درجه فلزی را ۳ تا ۴ برابر محیط با دمای ۲۵ °C خواهد نمود. تغییر قابل توجه شیب نمودارهای اکسیداسیون محصولات خانواده DRI با گذشت زمان نشان دهنده دو مرحله‌ای بودن اکسیداسیون و تغییر در مکانیزم کنترل کننده این فرآیند می‌باشد. همچنین افزایش دمای محیط باعث تسریع در تغییر مکانیزم کنترل کننده اکسیداسیون محصولات گردیده است که به سینتیک بالاتر واکنش‌های اکسیداسیون در دماهای بالاتر و تسریع در تشکیل محصولات اکسیداسیون و انسداد تخلخل‌های نزدیک به سطح نسبت داده می‌شود. انرژی اکتیواسیون اکسیداسیون مرحله اول محصولات خانواده DRI در محدوده ۱۰۵-۱۳۸ KJ/mole قرار دارد که بیانگر کنترل فرآیند توسط مخلوط دو عامل نفوذ و انجام واکنش شیمیایی است. اما انرژی اکتیواسیون به مراتب پایین تر مرحله دوم (۴۲-۳۰ KJ/mole) حاکی از این واقعیت است که نفوذ تنها عامل کنترل کننده فرآیند اکسیداسیون در این مرحله است.

واژه‌های کلیدی: بریکت سرد آهن و کربن، مدل سازی اکسیداسیون، سینتیک اکسیداسیون، انرژی اکتیواسیون.

دریافت: ۱۳۹۹/۰۴/۲۸ | پذیرش: ۱۳۹۹/۱۱/۱۹

### ۱. مقدمه

Midrex در سال ۲۰۱۶ با انتشار گزارشی به بررسی چشم‌انداز صنعت احیای مستقیم در دنیا پرداخت [۱]. در این گزارش به نفوذ بالای محصول بریکت DRI در فرآیندهای فولادسازی کوره بلند-کنورتور<sup>۵</sup> به دلیل محدودیت‌های زیست محیطی پیرامون این واحدها و همچنین افزایش سهم این محصول در رژیم شارژ کوره‌های فولادسازی الکتریکی<sup>۶</sup> به واسطه محدودیت دسترسی به قراضه با کیفیت در طی دو دهه آتی، اشاره شده که به وقوع جهشی دو برابری در تقاضای جهانی این محصول منجر خواهد شد.

ایران با تکیه بر ذخایر سرشار گاز طبیعی، امروزه به عنوان بزرگترین تولیدکننده DRI پایه-گاز دنیا شناخته می‌شود و با تولید ۲۸/۵ میلیون تنی در سال ۲۰۱۹ توانسته سهم ۲۶

در دو دهه اخیر افت محسوس کیفیت قراضه‌های آهنی موجود در بازار بین‌المللی بار فلزی و به تبع آن، افزایش قیمت این کالای استراتژیک صنعت آهن و فولاد، باعث شده است که توجه بیشتری از جانب فولادسازان سراسر دنیا به محصولات خانواده آهن اسفنجی (DRI<sup>۱</sup>) معطوف شود به طوری که تولید جهانی محصولات این خانواده (یعنی آهن اسفنجی سرد (CDRI<sup>۲</sup>)، آهن اسفنجی داغ (HDRI<sup>۳</sup>) و بریکت داغ آهن اسفنجی (HBI<sup>۴</sup>) در طی این دوره به بیش از دو برابر رسیده است [۶-۱].

1. Direct Reduced Iron
2. Cold Direct Reduced Iron
3. Hot Direct Reduced Iron
4. Hot Briquetted Iron

5. Blast Furnace- Basic Oxygen Furnace (BF-BOF)

6. Electric Steelmaking Furnace

\* نویسنده مسئول:

مهندس پویان پاک‌نهاد

نشانی: تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی و علم مواد.

تلفن: (۹۱۱۲۷۰۲۹۴۶) ۹۸+

پست الکترونیکی: pouyan.paknahad@gmail.com

بر این باورند که "میزان رطوبت محیطی" عامل اصلی مؤثر بر واکنش‌های انجام شده در حین اکسیداسیون محصولات خانواده DRI می‌باشد. مکانیزم اکسیداسیون CDRI در شرایط محیطی برای نخستین بار توسط Bandopadhyay و همکارانش مورد بررسی قرار گرفت [۱۶]. آزمایش‌های انجام شده آنها نشان داد که نفوذ اکسیژن در لایه اکسیدی تشکیل شده در سطح CDRI، عامل کنترل‌کننده فرآیند اکسیداسیون می‌باشد. آنها مشاهده کردند که در ابتدای فرآیند، نرخ اکسیداسیون بالاست اما در ادامه، افت قابل توجه نرخ اکسیداسیون اتفاق می‌افتد که منجر به وقوع رفتار لگاریتمی<sup>۸</sup> می‌شود. این تغییر رفتار به کاهش مساحت سطح فلزی آماده برای شرکت در واکنش‌های اکسیداسیون نسبت داده شده است. اما Towhidi [۱۷] یک مکانیزم دو مرحله‌ای را برای اکسیداسیون CDRI پیشنهاد نمود. وی معتقد است در مرحله اول اکسیداسیون، که با تشکیل محصولات اکسیدی در تخلخل‌های نزدیک به سطح همراه است، عامل کنترل‌کننده فرآیند، سرعت انجام واکنش‌ها می‌باشد. در این مرحله تشکیل محصولات اکسیدی به وجود آمده که حجم مولی بیشتری نسبت به آهن فلزی دارند، منجر به کاهش مساحت سطح فعال واکنش‌ها می‌شود. اما در مرحله دوم که دسترسی اکسیژن محیط به آهن فلزی داخل ماده به واسطه تشکیل محصولات اکسیداسیون، کاهش می‌یابد، نفوذ عامل کنترل‌کننده خواهد بود. محققین شرکت BHP Billiton با قرار دادن یک دپوی ۶۵ تنی از HBI در ساحل دریا به بررسی رفتار این محصول در طی مدت ۸ ماه پرداختند [۱۹]. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که بیشترین میزان افت درجه فلزی در قسمت نزدیک به سطح دپو اتفاق افتاده و در بخش‌های داخلی دپو، افت درجه فلزی با سرعت کمتری رخ داده است. آنها همچنین نشان دادند که با افزایش چگالی HBI مقاومت به اکسیداسیون آن افزایش یافته که ناشی از کاهش تخلخل و سطح ویژه در محصول بوده است. در تحقیقی که توسط Gray و همکارانش در سال ۲۰۰۲ انجام شد [۲۲]، نمونه‌های HBI تحت آنالیز رفتار اکسیداسیون با گذشت زمان در شرایط محیطی مختلف قرار گرفتند. فرآیند انجام آزمایش‌ها بدین صورت بود که نمونه‌ها برای یک بازه زمانی ۸ هفته‌ای در محلول‌های آب مقطر و آب نمک با غلظت‌های مختلف که هوادهی<sup>۹</sup> نیز می‌شدند قرار گرفتند. از نتایج بدست آمده اینگونه استنباط می‌شود که حضور نمک در محیط باعث افزایش قابل توجه نرخ اکسیداسیون بریکت شده است. دلیل این رفتار بدین صورت توجیه گشته که با توجه به اینکه اکسیداسیون آهن در آب یک پدیده الکتروشیمیایی است، حضور یون کلرید باعث بهبود رسانایی الکتریکی الکترولیت شده و تسریع واکنش‌های کاتدی را در پی دارد. Gray با همکاری یک تیم تحقیقاتی دیگر در سال

درصدی از تولید جهانی این محصول را به خود اختصاص دهد در حالی که مجموع ظرفیت نصب شده واحدهای احیای مستقیم کشور در این سال حدود ۳۵ میلیون تن بوده است [۸]. اما با توجه به اینکه در حال حاضر به جز یک واحد تمام واحدهای احیای مستقیم فعال کشور، تولیدکننده محصول CDRI بوده و از طرفی ذخیره‌سازی و حمل این محصول به واسطه تخلخل حجمی و قابلیت جذب رطوبت زیاد، واکنش‌پذیری محیطی بالا و همچنین استحکام مکانیکی و مقاومت به سایش پایین آن با خطرات و هزینه‌های حمل و بیمه بالاتری نسبت به HBI همراه است [۹-۱۱]، علی‌رغم بلا استفاده بودن حدود ۷ میلیون تن از ظرفیت واحدهای احیای مستقیم نصب شده، ایران در امر صادرات آهن اسفنجی توفیق چندانی نداشته به طوری که در سال گذشته تنها ۴/۵ درصد از تجارت بین‌المللی محصولات این خانواده را به خود اختصاص داده است.

وضعیت موجود صنعت احیای مستقیم ایران و ادامه وجود ظرفیت مازاد واحدهای احیای مستقیم نسبت به میزان تقاضای DRI در کشور طی یک دهه آتی [۱۲] از یک طرف و آینده روشن بازار جهانی بریکت DRI از طرف دیگر باعث گردید که تعدادی از محققین حوزه آهن و فولاد کشور در تکاپوی تولید محصول بریکت از CDRI بیفتند که با دارا بودن خواص فیزیکی و مکانیکی بهتر نسبت به این محصول، محدودیت‌های پیرامون حمل و نقل آن را نیز نداشته باشد. بدین ترتیب محصول "بریکت سرد آهن و کربن (CBIC<sup>۷</sup>)" ابداع گردید و در مرکز مالکیت معنوی ایران به ثبت رسید (اختراع شماره ۸۴۰۹۰). در تحقیق اخیر با هدف مقایسه عملکرد محصول CBIC با محصولات دیگر خانواده آهن اسفنجی یعنی CDRI و HBI، به بررسی رفتار اکسیداسیون محیطی و تغییرات خواص مکانیکی این محصولات با گذشت زمان در شرایط محیطی مختلف پرداخته شد [۱۳]. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که با بریکت‌سازی CDRI و تولید محصول CBIC، مقاومت به اکسیداسیون محصول بین ۵۵ تا ۶۵ درصد بهبود و استحکام مکانیکی آن به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد به طوری که محصولی با مقاومت قابل قبول در برابر شرایط محیطی و تلفات کم در حین ذخیره‌سازی و حمل تولید خواهد شد. حال در این پژوهش با استفاده از نتایج تحقیق اخیر [۱۳] و انجام آزمون‌های تکمیلی، به مدل‌سازی رفتار اکسیداسیون محصولات خانواده DRI در شرایط محیطی مختلف و پیش‌بینی نقش زمان نگهداری و میزان رطوبت محیطی بر نرخ افت درجه فلزی آنها پرداخته می‌شود.

تاکنون مطالعات متعددی پیرامون بررسی مکانیزم اکسیداسیون محصولات CDRI و HBI و تعیین پارامترهای کنترل‌کننده این پدیده انجام شده است [۳۰-۱۴]. محققین

8. Logarithmic Behavior

9. Aeration

7. Cold Briquetted Iron and Carbon

جدول ۱. ترکیب شیمیایی CDRI مورد استفاده در این پژوهش

اجزاء	آهن کل	آهن فلزی	FeO	کربن	SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO + MgO	سایر
مقدار (%wt)	۸۹	۸۱/۹	۹/۱	۱/۸	۴/۵	۱/۵	۱/۲



شکل ۱. محصول CDRI مورد استفاده و CBIC تولید شده در این پژوهش

برای مدت حدود ۶ ساعت در تماس با گاز احیایی با دمای ۸۰۰ تا ۸۵۰ درجه سانتیگراد قرار می‌گیرد. جهت تولید محصول CBIC، ابتدا CDRI با آهنک هیدراته<sup>۱۲</sup> به عنوان چسب جامد (به میزان ۱ درصد وزنی) مخلوط شده و سپس ۴ درصد وزنی چسب مایع پایه-آلی و یا پایه-معدنی اضافه می‌گردد. پس از تکمیل اختلاط (حدود ۲ دقیقه)، مواد به درون قالب از جنس فولاد X210Cr12 (1.2080) با قطر داخلی ۳۵ mm وارد شده و تحت فشار هیدرولیک ۳۰ تن قرار می‌گیرند تا محصول نهایی تولید گردد. میزان چسب مایع و جامد مورد استفاده و همچنین فشار اعمالی توسط سیستم پرس به گونه‌ای انتخاب گردید که فرآیند بریکت‌سازی و محصول CBIC تولید شده در این تحقیق حتی‌الامکان مشابه فرآیند و محصول تولیدی در مقیاس صنعتی باشد. در شکل ۱ تصویر CDRI و محصول CBIC تولید شده از آن نشان داده شده است. جهت بررسی رفتار اکسیداسیون محصولات در محیط با دماهای مختلف، از آن با دمای ۶۵ و ۱۱۰ °C استفاده شد به طوری که محصول CDRI و CBIC برای مدت ۳ ماه در این دماها و در رطوبت‌های نسبی ۳۰ درصد (محیط خشک) و ۹۰ درصد (محیط مرطوب) نگهداری شدند. در حین نگهداری محصولات، در بازه‌های زمانی مشخص عملیات نمونه‌گیری انجام شده و آنالیز آهن کل، آهن فلزی و درجه فلزی<sup>۱۳</sup> نمونه‌ها توسط آزمون تیتراسیون<sup>۱۴</sup> بر اساس استاندارد ISO ۱۶۸۷۸ و ISO ۲۵۹۷-۱

۲۰۰۵ به بررسی سینتیک و مکانیزم فرآیند اکسیداسیون HBI پرداخت [۲۳]. آنها بریکت‌های تولید شده در محدوده دمایی ۵۰۰ تا ۶۰۰ °C را درون آب مقطر و آب نمک با غلظت‌های متفاوت نمک گذاشته و پس از غوطه‌وری، آنها را از محلول‌ها بیرون آورده و برای مدت ۸ هفته تحت آزمایش افزایش وزن و آزمون سلول الکتروشیمیایی سه الکتروده قرار دادند. نتایج بدست آمده بیان می‌کند که فرآیند اکسیداسیون HBI توسط دو عامل سرعت انجام واکنش‌های اکسیداسیون نفوذ در حالت جامد کنترل می‌شود.

حال با توجه به اهمیت شناخت مکانیزم اکسیداسیون محصولات خانواده DRI در شرایط محیطی مختلف و همچنین با عنایت به این واقعیت که محصول نوین CBIC تاکنون از این منظر مورد ارزیابی قرار نگرفته است، در این پژوهش سعی شده که اثرات بریکت‌سازی سرد بر مکانیزم و عوامل کنترل‌کننده اکسیداسیون محصولات CDRI و CBIC تحت بررسی قرار گیرد.

## ۲. مواد و روش تحقیق

در جدول ۱ ترکیب شیمیایی CDRI مورد استفاده در این پژوهش نشان داده شده است. این محصول در طی فرآیند احیای مستقیم Midrex تولید گشته است که در آن، گندله سنگ آهن<sup>۱۰</sup> به کوره احیای مستقیم عمودی<sup>۱۱</sup> شارژ شده و

12. Hydrated Lime

13. Metallization Degree = Fe metal wt% ÷ Fe total wt%

14. Titration Test

10. Iron Ore Pellet

11. Shaft Direct Reduction Furnace

جدول ۲. افت درجه فلزی نمونه‌ها با گذشت زمان در  $25^{\circ}\text{C}$  (۱- محیط خشک، ۲- محیط مرطوب) [۱۳]

افت درجه فلزی (درصد)				زمان (روز)
CBIC-2	CBIC-1	CDRI-2	CDRI-1	
.	.	.	.	.
۰/۵۰	۰/۴۰	۲/۰۰	۱/۳۳	۱۵
۱/۰۰	۰/۷۰	۳/۸۰	۲/۴۲	۳۰
۱/۷۰	۱/۲۰	۵/۶۰	۳/۵۱	۴۵
۲/۳۰	۱/۶۰	۷/۳۰	۴/۶۰	۶۰
۲/۵۰	۱/۶۵	۸/۰۰	۵/۰۰	۷۰
۲/۶۰	۱/۸۶	۸/۲۰	۵/۱۰	۹۰

هر یک از محصولات CDRI، HBI و CBIC مدلی بدست می‌آید که بر اساس آنها با توجه به رطوبت نسبی محیط و زمان نگهداری، می‌توان میزان افت درجه فلزی را پیش‌بینی نمود.

معادله (۱)

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2$$

### ۳. نتایج و بحث

در ادامه به بررسی نتایج بدست آمده و تحلیل آنها پرداخته خواهد شد.

#### افت درجه فلزی در دماهای مختلف

نتایج افت درجه فلزی نمونه‌های CBIC و CDRI با گذشت زمان در سه دمای ۲۵، ۶۵ و  $110^{\circ}\text{C}$  به ترتیب در جدول ۲ تا ۴ قابل مشاهده است. همان‌طور که دیده می‌شود، افزایش دمای محیط از ۲۵ به  $65^{\circ}\text{C}$  باعث ۲ تا ۲/۵ برابر شدن سرعت افت درجه فلزی این دو محصول می‌گردد در حالی که افزایش دمای محیط به  $110^{\circ}\text{C}$  نرخ افت درجه فلزی را ۳ تا ۴ برابر محیط با دمای  $25^{\circ}\text{C}$  خواهد نمود. به عنوان مثال، ۶۰ روز نگهداری CDRI در محیط خشک با دمای  $25^{\circ}\text{C}$  باعث افت ۴/۶ درصدی درجه فلزی می‌شود در حالی که میزان افت درجه فلزی این محصول در محیط خشک با دمای ۶۵ و  $110^{\circ}\text{C}$  به ترتیب ۹/۲۵ و ۱۴/۳۳ درصد خواهد بود. یا مثلاً نگهداری محصول CBIC برای مدت ۶۰ روز در محیط مرطوب با دمای ۲۵، ۶۵ و  $110^{\circ}\text{C}$  به ترتیب باعث افت ۲/۳، ۴/۹ و ۶/۵ درصدی درجه فلزی می‌گردد. بدین ترتیب اثرات مخرب دمای محیط بر رفتار اکسیداسیون محصولات خانواده DRI کاملاً نمایان می‌شود.

#### مکانیزم‌های کنترل‌کننده سینتیک اکسیداسیون

اغلب تحقیقات انجام شده پیرامون بررسی سینتیکی اکسیداسیون محصولات خانواده DRI و تعیین عوامل کنترل‌کننده این پدیده، به محاسبه انرژی اکتیواسیون

و با استفاده از کلرید آهن (III)  $15$  به عنوان عامل اکسیدکننده  $16$ ، دی‌کرومات پتاسیم  $17$  به عنوان عامل تیتراکننده  $18$  و سدیم دی-فنیل آمین سولفونات  $19$  به عنوان شناساگر  $20$  انجام شد.

همچنین با توجه به آزمایش‌های انجام‌شده و نتایج بدست آمده از تحقیق قبلی این تیم تحقیقاتی [۱۳] و انجام آزمون‌های تکمیلی و با استفاده از روش آماری  $21$  DOE، به ارائه مدلی جهت پیش‌بینی رفتار اکسیداسیون محصولات خانواده DRI در شرایط محیطی و زمان‌های نگهداری مختلف پرداخته شد. به بیان دیگر، سعی شد با در نظر گرفتن رطوبت نسبی محیط و مدت زمان نگهداری محصولات به عنوان متغیرهای اصلی و به‌کارگیری یکی از روش‌های رویه پاسخ  $22$  به نام طراحی ترکیب مرکزی (CCD)  $23$  [۳۱، ۳۲]، مدل‌سازی رفتار اکسیداسیون انجام شود. تحلیل نتایج، مدل‌سازی و رسم نمودارها و منحنی‌ها با استفاده از نرم‌افزار Design Expert 7.1.3 انجام شده است. با توجه به طرح آزمایش مورد استفاده در این پژوهش، شکل کلی رابطه ریاضیاتی به صورت معادله درجه دو  $24$  کامل متشکل از دو متغیر خواهد بود که در معادله (۱) قابل مشاهده است (Y پاسخ پیش‌بینی شده  $25$ ،  $X_1$  و  $X_2$  متغیرهای مستقل  $26$ ،  $\beta_0$  یک عدد ثابت،  $\beta_1$  و  $\beta_2$  ضرایب خطی  $27$ ،  $\beta_{12}$  ضریب تأثیر متقابل  $28$  و  $\beta_{11}$  و  $\beta_{22}$  ضرایب درجه دوم  $29$  هستند). بدین ترتیب برای

15. Iron (III) Chloride
16. Oxidant
17. Potassium Dichromate
18. Titrant
19. Sodium Diphenylamine Sulfonate
20. Reagent
21. Design Of Experiments
22. Response Surface Method
23. Central Composite Design
24. Quadratic Equation
25. Predicted Response
26. Independent Variables
27. Linear Coefficients
28. Interaction Coefficient
29. Quadratic Coefficients

جدول ۳. افت درجه فلزی نمونه‌ها با گذشت زمان در ۶۵ °C (۱- محیط خشک، ۲- محیط مرطوب)

زمان (روز)	افت درجه فلزی (درصد)			
	CBIC-2	CBIC-1	CDRI-2	CDRI-1
.	.	.	.	.
۱۵	۱/۲۷	۰/۸۰	۴/۶۴	۲/۶۰
۳۰	۲/۵۳	۱/۷۷	۸/۵۰	۴/۸۰
۴۵	۳/۸۴	۲/۷۳	۱۲/۰۰	۷/۰۰
۶۰	۴/۹۰	۳/۲۰	۱۴/۳۵	۹/۲۵
۷۰	۵/۰۰	۳/۲۵	۱۴/۴۰	۹/۶۴
۹۰	۵/۰۵	۳/۲۸	۱۴/۴۵	۹/۸۰

جدول ۴. افت درجه فلزی نمونه‌ها با گذشت زمان در ۱۱۰ °C (۱- محیط خشک، ۲- محیط مرطوب)

زمان (روز)	افت درجه فلزی (درصد)			
	CBIC-2	CBIC-1	CDRI-2	CDRI-1
.	.	.	.	.
۱۵	۱/۹۰	۱/۶۰	۸/۷۰	۴/۵۶
۳۰	۳/۹۰	۳/۶۳	۱۵/۵۳	۹/۲۰
۴۵	۵/۵۵	۵/۳۶	۱۳/۳۰	۱۳/۰۰
۶۰	۶/۵۰	۶/۴۴	۲۰/۹۰	۱۴/۳۳
۷۰	۶/۶۷	۶/۵۳	۲۱/۰۵	۱۴/۵۰
۹۰	۶/۷۰	۶/۵۵	۲۱/۲۷	۱۴/۵۵

معادله (۳)

$$r = k.P$$

معادله (۴)

$$\ln r = A - \frac{E_a}{RT}$$

که  $k$  ثابت سرعت اکسیداسیون ( $\text{g}/\text{sec}.\text{atm}.\text{cm}^2$ )،  $k_0$  فاکتور فرکانس<sup>۳۱</sup>،  $E_a$  انرژی اکتیواسیون اکسیداسیون ( $\text{J}/\text{mole}$ )،  $r$  سرعت اکسیداسیون ( $\text{g}/\text{sec}.\text{cm}^2$ )،  $P$  فشار سیستم ( $\text{atm}$ ) و  $A$  یک عدد ثابت می‌باشد.

حال با مشخص شدن رفتار افت درجه فلزی نمونه‌ها با گذشت زمان در سه دمای مذکور (جدول ۲ تا ۴) می‌توان از طریق نسبت‌های استوکیومتری آهن و اکسیژن در اکسیدهای آهن (هماتیت و مگنتیت)، میزان افزایش وزن ناشی از جذب اکسیژن در طی اکسیداسیون نمونه‌ها را محاسبه نمود. با توجه به اینکه نسبت استوکیومتری آهن به اکسیژن در هماتیت و مگنتیت به ترتیب ۲ به ۳ و ۳ به ۴ است، با فرض تشکیل نسبت‌های مساوی از این دو ماده اکسیدی در حین اکسیداسیون که در گزارش اخیر نشان داده شده است [۱۳]،

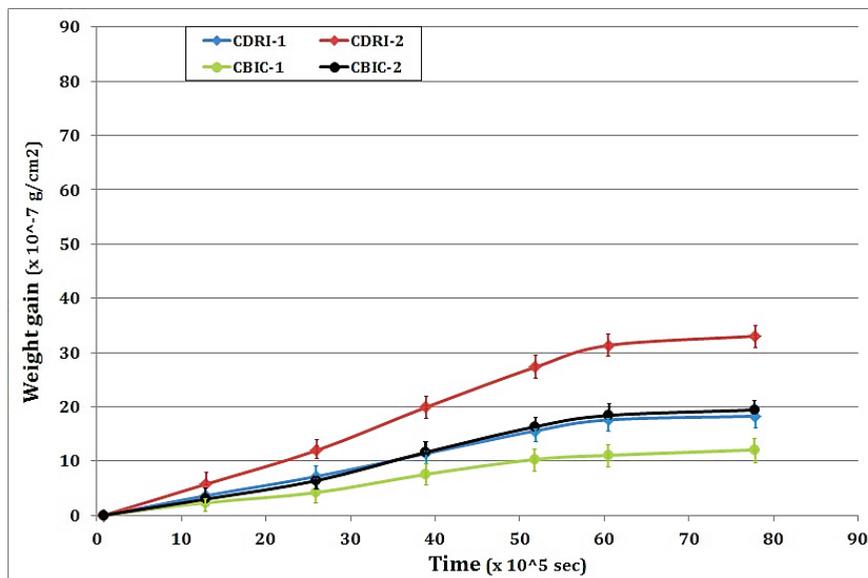
اکسیداسیون پرداخته‌اند [۲۶، ۲۳، ۲۱، ۱۸]. محققین بر این عقیده‌اند که انرژی اکتیواسیون بالاتر از  $200 \text{ KJ}/\text{mole}$  بیانگر کنترل فرآیند اکسیداسیون توسط انجام واکنش شیمیایی است در حالی که در مقادیر کمتر از  $80 \text{ KJ}/\text{mole}$ ، نفوذ عامل کنترل‌کننده خواهد بود [۲۴، ۲۳، ۲۱]. یکی از روش‌های بدست آوردن انرژی اکتیواسیون اکسیداسیون محصولات خانواده DRI، بررسی نرخ افزایش وزن ناشی از اکسیداسیون آنها با گذشت زمان و در شرایط دمایی متفاوت است [۲۳، ۲۱]. در این روش با استفاده از رابطه آرنیوسی ثابت سرعت اکسیداسیون<sup>۳۰</sup> (معادله (۲)) و همچنین با توجه به رابطه بین سرعت اکسیداسیون و ثابت سرعت اکسیداسیون (معادله (۳)) [۳۳، ۳۴]، در فشار ثابت می‌توان به معادله (۴) جهت ایجاد ارتباط بین سرعت اکسیداسیون و دما دست یافت. با توجه به این معادله، در صورت رسم نمودار  $\ln(r) - \frac{1}{T}$  می‌توان از شیب این نمودار جهت محاسبه انرژی اکتیواسیون استفاده نمود.

معادله (۲)

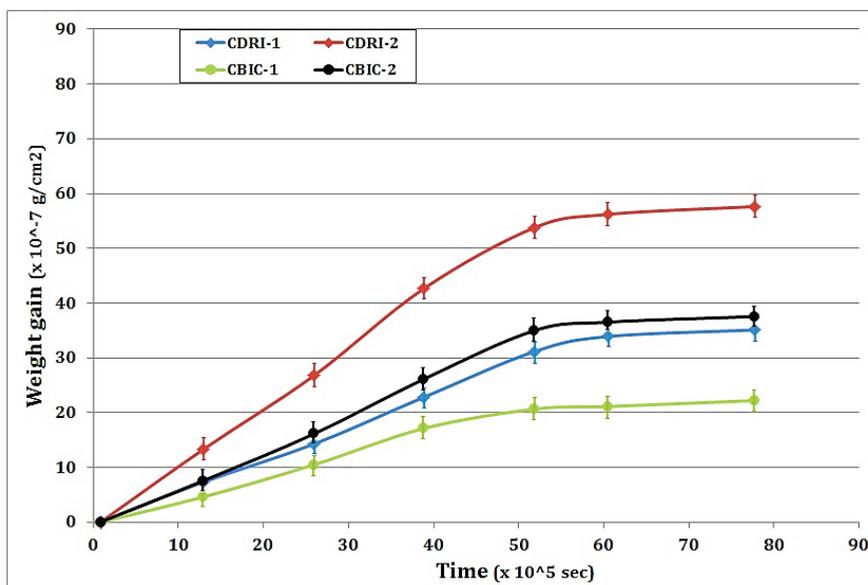
$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

31. Frequency Factor (or pre-exponential factor)

30. Oxidation Rate Constant



شکل ۲. افزایش وزن حاصل از اکسیداسیون نمونه‌ها با گذشت زمان در ۲۵ °C (۱- محیط خشک، ۲- محیط مرطوب)

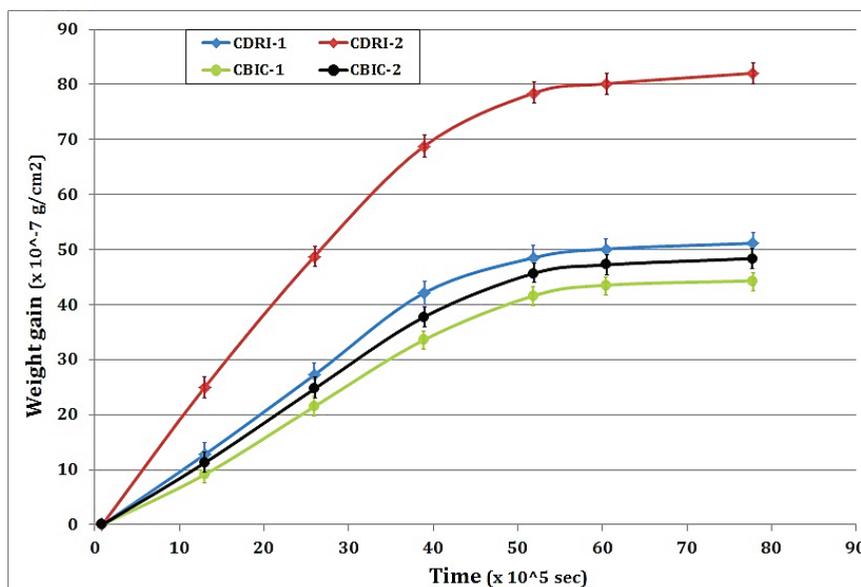


شکل ۳. افزایش وزن حاصل از اکسیداسیون نمونه‌ها با گذشت زمان در ۶۵ °C (۱- محیط خشک، ۲- محیط مرطوب)

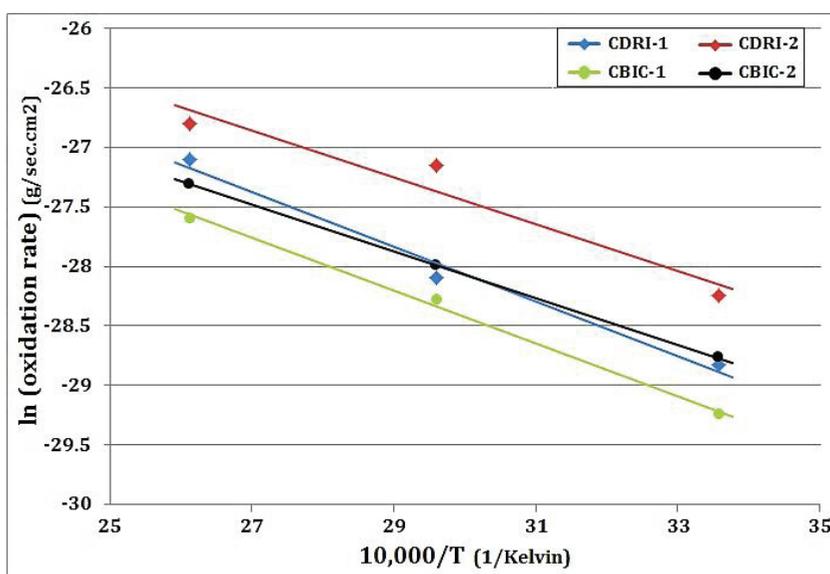
می‌آید. نمودارهای افزایش وزن نرماله شده محصول CDRI و CBIC نسبت به زمان در سه دمای ۲۵، ۶۵ و ۱۱۰ °C به ترتیب در شکل ۲ تا ۴ قابل مشاهده است. همان‌طور که می‌توان دید، افزایش دمای محیط از ۲۵ °C به ۶۵ و ۱۱۰ °C باعث افزایش قابل توجه سرعت اکسیداسیون نمونه‌ها گشته است که اثرات مخرب دماهای محیطی بالاتر بر افت درجه فلزی محصولات خانواده DRI را کاملاً نشان می‌دهد. همچنین نکته دیگری که از نمودارهای بدست آمده استنباط می‌شود، مدت زمانی است که شکستگی نمودارها (که بیانگر تغییر در مکانیزم کنترل‌کننده اکسیداسیون می‌باشد) رخ داده است. مشاهده می‌شود که در دمای ۲۵ °C این شکستگی پس از

افت هر درجه فلزی منجر به افزایش وزن ۰/۶۲ گرمی در محصول می‌شود. بدین ترتیب افزایش وزن نمونه‌های CDRI و CBIC با گذشت زمان در شرایط دمایی مختلف بدست می‌آید. سپس از طریق نمودار تغییر مساحت سطح ویژه نمونه‌ها با گذشت زمان که در مقاله اخیر نشان داده شده است [۱۳]، مساحت سطح ویژه هر محصول در زمان‌های متفاوت پس از شروع اکسیداسیون بدست می‌آید. حال در بازه‌های زمانی منتخب، با تقسیم نمودن افزایش وزن (g) بر سطح ویژه محصول (cm<sup>2</sup>)، مقدار افزایش وزن نرماله‌شده<sup>۳۳</sup> هر نمونه (با واحد g/cm<sup>2</sup>) در شرایط مختلف رطوبتی و دمایی بدست

32. Normalized Weight Gain



شکل ۴. افزایش وزن حاصل از اکسیداسیون نمونه‌ها با گذشت زمان در ۱۱۰ °C (۱- محیط خشک، ۲- محیط مرطوب)



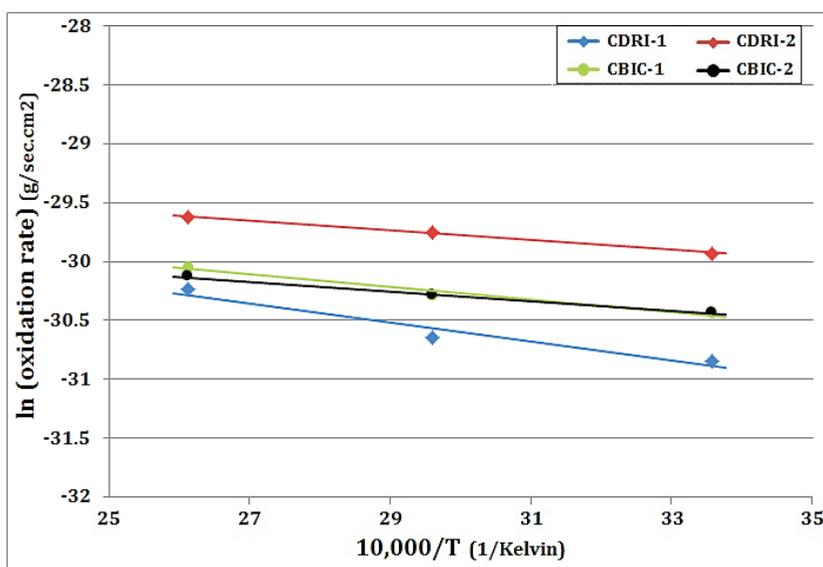
شکل ۵. نرخ اکسیداسیون مرحله اول نمونه‌ها در دماهای مختلف (۱- محیط خشک، ۲- محیط مرطوب)

اکسیداسیون محصولات است را محاسبه نمود (با واحد g/sec.cm<sup>2</sup>). بنابراین در هر مرحله، برای محصولات CDRI و CBIC در دو محیط خشک و مرطوب، سه سرعت اکسیداسیون در سه دمای مختلف محاسبه می‌شود که با جاگذاری آنها در نمودار  $\ln r - \frac{10000}{T}$ ، شکل ۵ و ۶ بدست می‌آید. سپس با اعمال خط روند<sup>۳۳</sup> بر روی نقاط مربوط به هر محصول، می‌توان شیب هر خط را اندازه‌گیری نمود که بر اساس معادله (۴)، معادل  $\frac{E_a}{10000R}$  است. بدین ترتیب در هر مرحله، انرژی اکتیواسیون هر محصول در دو محیط خشک و مرطوب بدست خواهد آمد که در جدول ۵ قابل مشاهده است.

حدود ۷۰ روز (۶۰/۴۸ × ۱۰<sup>۵</sup> ثانیه) اتفاق افتاده در حالی که در دماهای ۶۵ °C و ۱۱۰ °C این شکستگی در زمان‌های کوتاه‌تری واقع شده است (به ترتیب پس از ۶۰ روز (۵۱/۸۴ × ۱۰<sup>۵</sup> ثانیه) و ۵۰ روز (۴۳/۲۰ × ۱۰<sup>۵</sup> ثانیه)). وقوع این رفتار را می‌توان به سینتیک بالاتر واکنش‌های اکسیداسیون در دماهای بالا و در نتیجه، تسریع در تشکیل محصولات اکسیداسیون و انسداد تخلخل‌های نزدیک به سطح نسبت داد.

در صورتی که تغییر شیب موجود در نمودارها به عنوان فصل مشترکی جهت جدایش دو مرحله اولیه و ثانویه اکسیداسیون در نظر گرفته شود، می‌توان با خطی فرض نمودن هر مرحله، شیب نمودارها که بیانگر سرعت

33. Trend Line



شکل ۶. نرخ اکسیداسیون مرحله دوم نمونه‌ها در دماهای مختلف (۱- محیط خشک، ۲- محیط مرطوب)

داخل ماده به واسطه تشکیل محصولات اکسیداسیون، کاهش می‌یابد، نفوذ عوامل اکسنده محیطی به درون ماده عامل کنترل‌کننده فرآیند خواهد بود. نتایج بدست آمده پیرامون عوامل کنترل‌کننده فرآیند اکسیداسیون محصولات DRI در این تحقیق در تطابق با نتایجی است که Towhidi [۱۷]، Gray و همکارانش [۲۳] و Kaushik و Fruehan [۲۹] گزارش نموده‌اند. به عنوان مثال Towhidi [۱۷] که یک مکانیزم دو مرحله‌ای را برای اکسیداسیون CDRI پیشنهاد نموده است، معتقد است در مرحله اول که با تشکیل محصولات اکسیدی در تخلخل‌ها همراه است، عامل کنترل‌کننده، سرعت انجام واکنش‌ها می‌باشد و در مرحله دوم که دسترسی اکسیژن محیط به آهن فلزی داخل ماده دچار اختلال می‌شود، نفوذ عامل کنترل‌کننده خواهد بود. همچنین نتایج تحقیقات Gray و همکارانش [۲۳] نیز حاکی از دو مرحله‌ای بودن فرآیند اکسیداسیون HBI بوده است.

همچنین نکته قابل توجه دیگر این است که انرژی اکتیواسیون محصول CBIC حدود ۸۰ تا ۹۰ درصد محصول CDRI می‌باشد (چه در محیط خشک و چه مرطوب) که ناشی از بسته شدن حجم قابل توجهی از تخلخل‌ها در حین فرآیند بریکت‌سازی و کاهش دسترسی عوامل اکسنده محیطی به آهن فلزی بوده که در نتیجه، اهمیت نفوذ عوامل اکسنده به درون ماده را افزایش داده و انرژی اکتیواسیون را به سمت محدوده نفوذ-کنترل (یعنی انرژی اکتیواسیون کمتر) سوق داده است.

#### مدل‌سازی رفتار اکسیداسیون

جدول ۶ نتایج آزمایش‌های طراحی شده توسط طرح CCD را نشان می‌دهد. حال با توجه به نتایج بدست آمده سعی می‌شود

جدول ۵. انرژی اکتیواسیون اکسیداسیون CDRI و CBIC (۱- محیط خشک، ۲- محیط مرطوب)

محصول	انرژی اکتیواسیون (KJ/mole)	
	مرحله اول	مرحله دوم
CDRI-1	۱۳۸/۱	۴۲/۴
CDRI-2	۱۱۵/۳	۳۴/۹
CBIC-1	۱۲۳/۵	۳۵/۷
CBIC-2	۱۰۵/۸	۲۹/۹

همان‌طور که می‌توان مشاهده نمود، انرژی اکتیواسیون اکسیداسیون مرحله اول محصولات در محدوده ۱۰۵ تا ۱۳۸ KJ/mole قرار دارد که مقایسه آن با گزارشات موجود [۲۱، ۲۳، ۲۴]، نشان می‌دهد مخلوط دو عامل نفوذ و انجام واکنش شیمیایی، اکسیداسیون این مرحله را کنترل می‌کنند. از طرف دیگر، انرژی اکتیواسیون به مراتب پایین‌تر مرحله دوم حاکی از این واقعیت است که تنها نفوذ کنترل‌کننده فرآیند اکسیداسیون می‌باشد. به بیان دیگر، در مرحله اول اکسیداسیون که با تشکیل محصولات اکسیدی در تخلخل‌های نزدیک به سطح و انسداد آنها همراه است، عامل کنترل‌کننده فرآیند، مخلوطی از سرعت انجام واکنش‌ها و سرعت نفوذ می‌باشد. در این مرحله تشکیل محصولات اکسیدی به وجود آمده که حجم مولی بیشتری نسبت به آهن فلزی دارند، منجر به کاهش مساحت سطح فعال انجام واکنش‌ها می‌شود (در مقاله اخیر نشان داده شده است [۱۳]). سپس در مرحله دوم که دسترسی اکسیژن محیط به آهن فلزی

**جدول ۶.** داده‌های آزمایش‌های طراحی شده توسط طرح CCD برای رفتار اکسیداسیون نمونه‌ها

شماره	محصول	متغیرها		پاسخ
		$X_1 =$ رطوبت نسبی (%)	$X_2 =$ زمان (روز)	
۱	CDRI	۶۰	۷۵	۷/۱
۲	HBI	۶۰	۱۲۵	۲/۱
۳	HBI	۳۲	۷۵	۱/۳
۴	CDRI	۳۲	۷۵	۵/۰
۵	HBI	۶۰	۷۵	۱/۶
۶	CDRI	۸۰	۱۱۰	۸/۱
۷	HBI	۸۰	۴۰	۱/۱
۸	CBIC	۶۰	۱۲۵	۲/۵
۹	CBIC	۴۰	۴۰	۱/۱
۱۰	CDRI	۴۰	۴۰	۳/۲
۱۱	CDRI	۸۰	۴۰	۴/۸
۱۲	CDRI	۶۰	۲۵	۲/۶
۱۳	HBI	۶۰	۲۵	۰/۵
۱۴	HBI	۸۰	۱۱۰	۲/۱
۱۵	CBIC	۴۰	۱۱۰	۲/۲
۱۶	CBIC	۸۸	۷۵	۲/۵
۱۷	CDRI	۴۰	۱۱۰	۶/۱
۱۸	HBI	۴۰	۱۱۰	۱/۷
۱۹	CDRI	۸۸	۷۵	۸/۰
۲۰	HBI	۸۸	۷۵	۲/۰
۲۱	CBIC	۳۲	۷۵	۱/۷
۲۲	HBI	۴۰	۴۰	۰/۸
۲۳	CBIC	۸۰	۴۰	۱/۴
۲۴	CBIC	۶۰	۲۵	۰/۸۵
۲۵	CDRI	۶۰	۷۵	۷/۱
۲۶	CDRI	۶۰	۱۲۵	۷/۴
۲۷	CBIC	۶۰	۷۵	۲/۲
۲۸	CBIC	۸۰	۱۱۰	۲/۷
۲۹	HBI	۶۰	۷۵	۱/۶۵
۳۰	CBIC	۶۰	۷۵	۲/۱۵

معادله (۵)

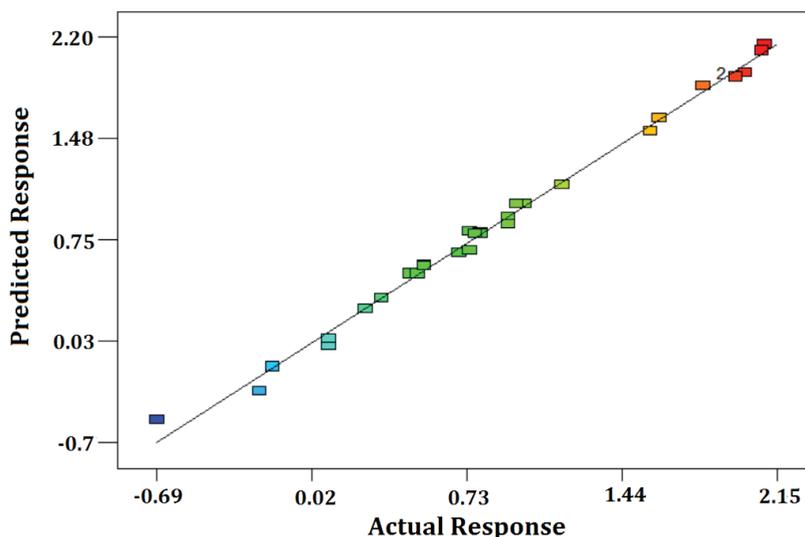
$$\ln(\text{MD-loss}_{\text{CDRI}}) = -0.69456 + 0.0188X_1 + 0.038398X_2 - 0.0000316X_1X_2 - 0.0000664X_1^2 - 0.00018X_2^2$$

معادله (۶)

$$\ln(\text{MD-loss}_{\text{HBI}}) = -2.23139 + 0.0175X_1 + 0.041192X_2 - 0.0000316X_1X_2 - 0.0000664X_1^2 - 0.00018X_2^2$$

مدل‌های ریاضی با قابلیت پیش‌بینی نتایج تجربی ارائه گردد. پس از بررسی داده‌ها توسط نرم‌افزار، از نظر معیارهای آماری مشخص شد که استفاده از مدل درجه دوم تبدیل‌شده<sup>۳۴</sup> برای ارائه مدل‌ها مناسب است. معادلات (۵) تا (۷) به ترتیب مدل‌های پیشنهادی برای محصولات CDRI، HBI و CBIC را نشان می‌دهد. از این روابط می‌توان بر اساس درصد رطوبت نسبی محیط ( $X_1$ ) و مدت زمان نگهداری ( $X_2$ )، میزان افت درجه فلزی هر محصول را پیش‌بینی نمود.

34. Transformed Quadratic Equation



شکل ۷. نمودار همبستگی مقادیر بدست آمده از آزمایش‌ها و مقادیر پیش‌بینی شده از مدل

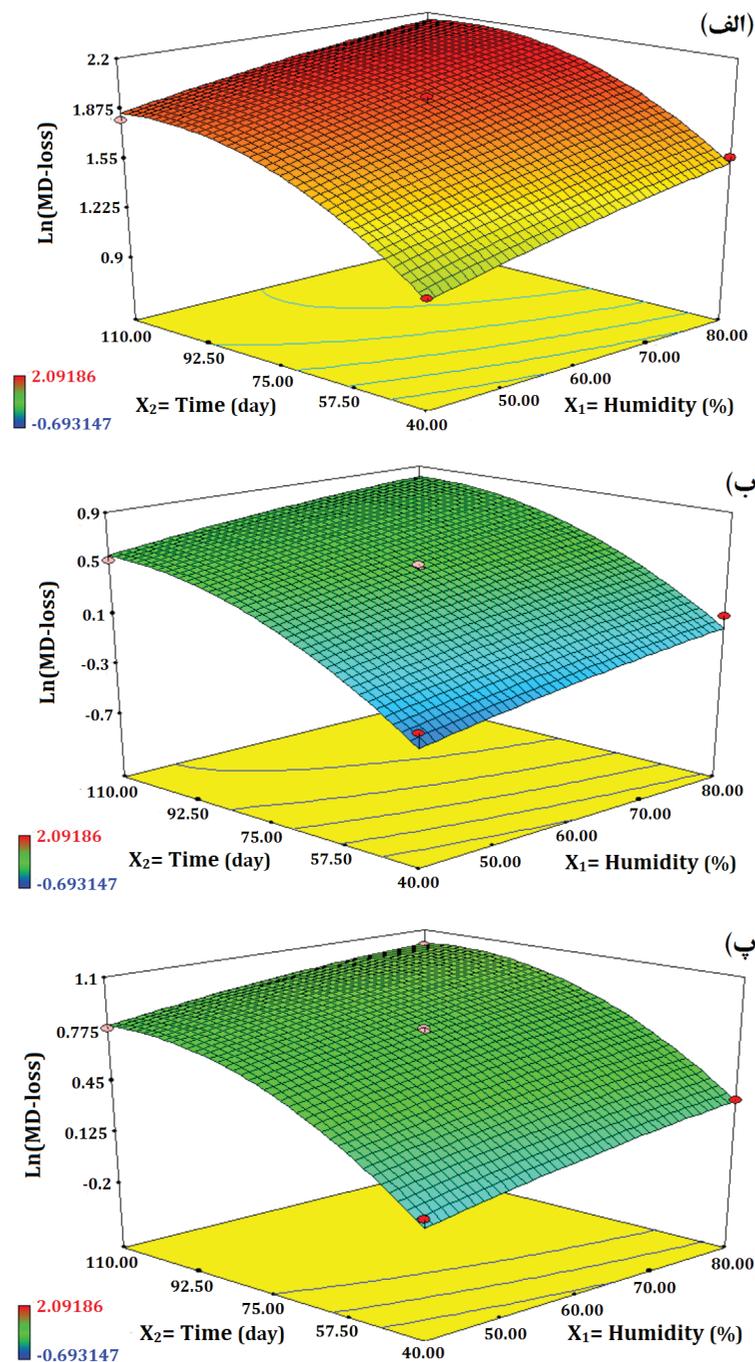
معادله (۷)

$$\ln(\text{MD-loss}_{\text{CBIC}}) = -1.74273 + 0.0165X_1 + 0.039212X_2 - 0.0000316X_1 \cdot X_2 - 0.0000664X_1^2 - 0.00018X_2^2$$

جهت بررسی کیفیت مدل ارائه شده، نمودار پاسخ‌های بدست آمده از آزمایش‌ها و مقادیر پیش‌بینی شده از مدل پیشنهادی رسم گردید که در شکل ۷ قابل مشاهده است. همان‌طور که می‌توان دید، برای هر یک از پاسخ‌ها همبستگی قابل قبولی بین مقادیر واقعی و پیش‌بینی شده وجود دارد که بیانگر صحت مدل انتخابی می‌باشد.

از طرف دیگر، با استفاده از روابط بدست آمده می‌توان دیاگرام سه‌بعدی پاسخ (رویه پاسخ) هر محصول نسبت به متغیرهای موجود را رسم نمود تا میزان وابستگی آنها به متغیرها بهتر نمایش داده شود. شکل ۸ دیاگرام‌های مربوط به سه محصول CDRI، HBI و CBIC را نشان می‌دهد. همان‌طور که می‌توان مشاهده نمود، هر دو متغیر رطوبت نسبی محیط و زمان باعث افزایش میزان افت درجه فلزی محصولات می‌شوند. اما شیب رویه مربوط به محصول CDRI (شکل ۸-الف) در هر دو متغیر نسبت به HBI (شکل ۸-ب) و CBIC (شکل ۸-پ) بیشتر است که حساسیت بیشتر این محصول نسبت به شرایط محیطی و مدت زمان نگهداری و در نتیجه، عملکرد ضعیف‌تر آن در مقایسه با محصولات بریکت را به وضوح نشان می‌دهد. از طرف دیگر، اثر هم‌زمان دو متغیر رطوبت نسبی و زمان بر رفتار اکسیداسیون محصولات به گونه‌ای است که در محیط با رطوبت نسبی بالاتر، اثر مخرب زمان بر میزان افت درجه فلزی محصولات نمود بیشتری دارد که بیانگر این واقعیت است که رطوبت نسبی محیط می‌تواند بر میزان تأثیر زمان بر روی رفتار اکسیداسیون محصولات DRI اثرگذار باشد. جهت ارزیابی دقت مدل‌های بدست‌آمده در این تحقیق

و قابلیت استفاده از آنها در مقیاس صنعتی، سه آزمایش افت درجه فلزی در سه استان مختلف کشور انجام شد. آزمایش‌ها بدین صورت بود که در استان‌های خوزستان (رطوبت نسبی ۵۵ درصد) و یزد (رطوبت نسبی ۳۰ درصد) یک دپوی ۱۰۰ کیلوگرمی CDRI و در استان هرمزگان (رطوبت نسبی ۸۵ درصد) یک دپوی ۱۰۰ کیلوگرمی HBI به عنوان نمونه در نظر گرفته شده و قبل و بعد از نگهداری یک ماهه در محیط آزاد، آنالیز درجه فلزی بر روی آنها انجام گردید. لازم به ذکر است که دمای محیطی نمونه‌ها در این مدت یک ماهه در محدوده ۲۰ تا ۳۰ °C قرار داشته است. جدول ۷ میزان افت درجه فلزی نمونه‌های مورد ارزیابی را پس از یک ماه نشان می‌دهد. همان‌طور که می‌توان مشاهده نمود، نمونه CDRI پس از ذخیره‌سازی یک ماهه در استان خوزستان و یزد به ترتیب دچار ۲/۸ و ۲ درصد افت درجه فلزی شده است. این در حالی است که بر اساس مدل بدست آمده (معادله (۵))، میزان افت درجه فلزی CDRI پس از یک ماه قرارگیری در محیط‌هایی با رطوبت نسبی ۵۵ و ۳۰ درصد به ترتیب ۲/۹۵ و ۲/۱۵ درصد خواهد بود. از طرف دیگر، میزان افت درجه فلزی HBI پس از یک ماه قرارگیری در استان هرمزگان حدود ۰/۸۵ درصد بوده است در حالی که مدل پیشنهادی (معادله (۶)) نشان از افت ۰/۸ درصدی درجه فلزی این محصول در محیط با رطوبت نسبی ۸۵ درصد دارد. دیده می‌شود که نتایج بدست آمده از آزمایش‌های صنعتی، اختلاف ۵ تا ۷ درصدی نسبت به پیش‌بینی مدل‌ها را نشان می‌دهد. بنابراین می‌توان دریافت که نتایج آزمایش‌های صنعتی به طور قابل قبولی با نتایج بدست آمده از مدل‌ها مطابقت دارد و می‌توان از نتایج و مدل‌های ارائه شده جهت پیش‌بینی رفتار اکسیداسیون محصولات مختلف خانواده DRI در مقیاس صنعتی استفاده نمود.



شکل ۸. رویه پاسخ رفتار اکسیداسیون (الف) CDRI، (ب) HBI و (پ) CBIC بر حسب زمان و رطوبت نسبی محیط

جدول ۷. افت درجه فلزی نمونه‌های خانواده DRI در مقیاس صنعتی پس از نگهداری یک ماهه

نمونه	CDRI در استان خوزستان	CDRI در استان یزد	HBI در استان هرمزگان
افت درجه فلزی (%)	۲/۸	۲	۰/۸۵

معايب هر يك از اين محصولات در حين ذخيره‌سازي و حمل پي ببرند. همچنين با توجه به تنوع اقليم مناطق صنعتي كشور، مدل‌هاي ارائه شده مي‌تواند چراغ راهي براي واحدهاي

مدل‌هاي بدست آمده مي‌توانند به محققين و صنعتگران صنعت آهن و فولاد كمك شاياني نموده تا به اثرات عوامل محيطي بر رفتار محصولات خانواده DRI آشنا شده و به مزايای

#### ۴. نتیجه‌گیری

در این مقاله به بررسی رفتار اکسیداسیون محصول نوین CBIC و مقایسه آن با CDRI و HBI به عنوان محصولات شناخته‌شده صنعت احیای مستقیم پرداخته شد. نتایج اصلی بدست آمده به شرح زیر است:

۱. افزایش دمای محیط از ۲۵ به ۶۵ C° باعث ۲ تا ۲/۵ برابر شدن سرعت افت درجه فلزی محصولات خانواده DRI می‌گردد در حالی که افزایش دمای محیط به ۱۱۰ C°، نرخ افت درجه فلزی را ۳ تا ۴ برابر محیط با دمای ۲۵ C° خواهد نمود.
۲. در محیط با دمای ۲۵ C° تغییر مکانیزم کنترل‌کننده اکسیداسیون محصولات خانواده DRI پس از حدود ۷۰ روز اتفاق می‌افتد در حالی که در دماهای ۶۵ و ۱۱۰ C° این تغییر مکانیزم در زمان‌های کوتاه‌تری به وقوع می‌پیوندد (به ترتیب پس از ۶۰ و ۵۰ روز). این رفتار به سینتیک بالاتر واکنش‌های اکسیداسیون در دماهای بالاتر و تسریع در تشکیل محصولات اکسیداسیون و انسداد تخلخل‌های نزدیک به سطح نسبت داده می‌شود.
۳. انرژی اکتیواسیون اکسیداسیون مرحله اول محصولات خانواده DRI در محدوده ۱۰۵ تا ۱۳۸ KJ/mole قرار دارد که بیانگر کنترل فرآیند توسط مخلوط دو عامل نفوذ و انجام واکنش شیمیایی است. اما انرژی اکتیواسیون به مراتب پایین‌تر مرحله دوم (۳۰-۴۲ KJ/mole) حاکی از این واقعیت است که نفوذ تنها عامل کنترل‌کننده فرآیند اکسیداسیون می‌باشد.
۴. انرژی اکتیواسیون اکسیداسیون محیطی محصول CBIC حدود ۸۰ تا ۹۰ درصد CDRI است که ناشی از بسته شدن تخلخل‌های موجود و کاهش دسترسی عوامل اکسند محیطی به آهن فلزی در اثر فرآیند بریکت‌سازی می‌باشد.
۵. مدل‌های ارائه شده می‌توانند جهت پیش‌بینی رفتار افت درجه فلزی محصولات CDRI، HBI و CBIC نسبت به رطوبت نسبی محیط و مدت زمان نگهداری مورد استفاده قرار گیرند.

احیای مستقیم موجود در کشور باشد تا به پیش‌بینی رفتار اکسیداسیون محصولات خود در حین ذخیره‌سازی آنها پرداخته و بهترین و مؤثرترین راهکارها جهت استفاده بهینه از محصول خود در واحدهای فولادسازی را اتخاذ نمایند. از طرف دیگر، نتایج اثرات افت درجه فلزی محصولات DRI شارژ شده به کوره‌های فولادسازی الکتریکی بر پارامترهای عملیاتی این فرآیندها نشان می‌دهد که ورود این محصولات با درجه فلزی کمتر از ۸۸ درصد به کوره باعث افزایش شدید مصرف انرژی الکتریکی و زمان ذوب تا ذوب<sup>۳۵</sup> شده و در نتیجه، کاهش توان تولید<sup>۳۶</sup> و افزایش هزینه‌های فولادسازی را در پی داشته و توجیه‌پذیری فنی و اقتصادی فولادسازی را تحت تأثیر قرار دهد [۳۷-۳۵]. گزارشات میدانی از واحدهای فولادسازی فعال کشور نیز حاکی از آن است که قریب به اتفاق آنها از پذیرش DRI با درجه فلزی کمتر از ۸۸ درصد و شارژ آن به کوره‌های خود امتناع می‌ورزند. حال در صورتی که حد کمینه درجه فلزی محصولات خانواده DRI جهت شارژ مؤثر به کوره‌های فولادسازی، ۸۸ درصد در نظر گرفته شود و با عنایت به این واقعیت که محصولات DRI تولید شده در کشور غالباً دارای درجه فلزی ۹۲ تا ۹۳ درصد هستند، می‌توان دریافت که میزان افت درجه فلزی مجاز محصولات DRI از زمان تولید تا زمان شارژ به کوره فولادسازی، بین ۴ تا ۵ درصد خواهد بود. بدین ترتیب می‌توان از مدل‌های ارائه شده در این تحقیق استفاده نمود تا با توجه به نوع محصول تولید شده در واحد احیای مستقیم، درجه فلزی محصول و همچنین شرایط محیطی نگهداری و حمل و نقل آن، به تخمین مدت زمان مجاز نگهداری آن مبادرت ورزید. این تخمین می‌تواند اطلاعات بسیار مفیدی هم برای واحد احیای مستقیم و هم واحد فولادسازی به شمار آید که به اتخاذ تصمیمات درست و به موقع پیرامون نحوه و شرایط استفاده از محصول کمک خواهد نمود.

35. Tap-to-Tap Time

36. Productivity

## References

- [1] M. Kirschen, K. Badr and H. Pfeifer, "Influence of direct reduced iron on the energy balance of the electric arc furnace in steel industry", *Energy*, vol. 36, pp. 6146-6155, 2011.
- [2] S. K. Dutta, A. B. Lele and N. K. Pancholi, "Studies on direct reduced iron melting in induction furnace", *Trans. Indian Inst. Met.*, vol. 57, no. 5, pp. 467-473, 2004.
- [3] M. Abel and M. Hein, "The use of scrap substitutes like cold/hot DRI and hot metal in electric steelmaking", *Arch. Met. Mat.*, vol. 53, pp. 353-357, 2008.
- [4] "2019 World Direct Reduction Statistics", *Midrex Technol. Incorporation*, 2020.
- [5] S. H. Anderson, "Educated use of DRI/HBI improves EAF energy efficiency and yield and downstream operating results", *7th Europ. Electr. Steelmak. Conference*, pp. 26-39, 2002.
- [6] D. Trotter, D. Varcoe, R. Reeves and S. H. Anderson, "Use of HBI-DRI for Nitrogen control in steel products", *60th Electr. Furn. Conference*, pp. 687-702, 2002.
- [7] C. M. Ravenscroft, "Increasing HBI capacity for the merchant market", *Midrex Technol. Incorporation*, 2016.
- [۸] "مطالعات طرح جامع فولاد کشور- پايش سال ۱۳۹۸". شرکت ملی فولاد و شرکت مهندسی بین‌المللی فولاد تکنیک، اسفند ۱۳۹۸.
- [9] D. Durnovich, "The basics of DRI plant safety", *Midrex Technol. Incorporation*, 2019.
- [10] "Carriage of DRI by sea - changes to the IMO code of safe practice for solid bulk cargo", *The Swedish club*, 2010.
- [11] S. S. Abdelmomen, "Reoxidation of direct reduced iron in ambient air", *Ironmak. Steelmak.*, vol. 41, pp. 107-111, 2014.
- [۱۲] پویان پاك‌نهاد، "بررسی سیاست وزارت صمت در خصوص ایجاد ظرفیت فولادی در کشور با توجه به بازارهای صادراتی و مزیت نسبی در حلقه‌های مختلف زنجیره ارزش". مرکز پژوهش‌های مجلس شورای اسلامی- دفتر مطالعات انرژی، صنعت و معدن، ۱۳۹۷.
- [13] P. Paknahad, M. Askari and S. A. Shahahmadi, "Cold-Briquetted Iron and Carbon (CBIC): investigation of the influence of environmental condition on its chemical and physical properties", *J. Sustainable Metall.*, vol. 5, pp. 497-509, 2019.
- [14] A.V. Rojo, A. Picon and E. Barco, "New method for estimating economic penalties on Hot Briquetted Iron due to material degradation during storing", *Ironmak. Steelmak.*, vol. 46, no. 10, pp. 928-936, 2019.
- [15] P. K. Sharma, N. S. Rajput and S. Jain, "Reoxidation of sponge iron is an exothermic process due to removal of Hydrogen", *Int. J. Adv. Res. Sci. Eng.*, vol. 1, no. 1, 2012.
- [16] A. Bandopadhyay, A. Ganguly and K. K. Prasad, "Evaluation of oxidation behavior of Direct reduced Iron", *Trans. Indian Inst. Met.*, vol. 39, no. 6, pp. 551-555, 1986.
- [17] N. Towhidi, "Reoxidation rate of sponge iron pellets, briquettes and iron powder compressed to various compressions in air", *Int. J. Eng.*, vol. 1, pp. 111-116, 1988.
- [18] A. Bandopadhyay, A. Ganguly, K. K. Prasad, S. B. Sarkar and H. S. Ray, "Determination of kinetic parameters for the reoxidation of direct reduced iron under rising temperature conditions", *Thermochim. Acta*, vol. 228, pp. 271-281, 1993.
- [19] C. M. Ravenscroft, R. Hunter and F. Griscom, "A guide for maintaining the value of DRI", *Midrex Technol. Incorporation*, 2016.
- [20] J. McKay, R. Archer, V. Sahajwalla, D. Young and T. Honeyands, "Reoxidation of hot briquetted iron in salt water". *Met. Mat. Trans. B*, vol. 31, pp. 1133-1135, 2000.
- [21] P. Kaushik and R.J. Fruehan, "Behavior of direct reduced iron and hot briquetted iron in the upper blast furnace shaft: Part I. fundamentals of kinetics and mechanism of oxidation", *Met. Mat. Trans. B*, vol. 37, pp. 715-725, 2006.
- [22] J. Gray, N. S. Haudhury and V. Sahajwalla, "Characterisation and corrosion of laboratory scale briquettes of reduced iron", *Iron Steel Inst. Jpn. Int.*, vol. 42, pp. 826-833, 2002.
- [23] J. Gray, V. Sahajwalla and R. Paramguru, "Kinetics and mechanism of corrosion of laboratory hot briquetted iron", *Met. Mat. Trans. B*, vol. 36, pp. 613-621, 2005.
- [24] A. Bandopadhyay, A. Ganguly, K. N. Gupta and H. S. Ray, "Investigations on the anomalous oxidation behavior of high-carbon gas-based DRI", *Thermochim. Acta*, vol. 276, pp. 199-207, 1996.
- [25] A. Bandopadhyay, A. Ganguly and K. K. Prasad, "Low- and high-temperature reoxidation of direct reduced iron: a relative assessment", *Reac. Sol.*, vol. 8, pp. 77-89, 1990.
- [26] A. Bandopadhyay, A. Ganguly, K. K. Prasad, S. B. Sarkar and H. S. Ray, "Thermogravimetric studies on the reoxidation of DRI at high temperatures", *Iron Steel Inst. Jpn. Int.*, vol. 29, no. 9, pp. 753-760, 1989.
- [27] H. S. Ray, "Some factors that lead to uncertainties in kinetics studies in metallurgy", *J. Therm. Anal.*, vol. 36, pp. 743-764, 1990.
- [28] K. Kamiya and M. Tanaka, "Reoxidation of Cold and Hot Pressed Briquets Made of Reduced Ore Powder", *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, vol. 21, pp. 383-390, 1981.
- [29] P. Kaushik and R. J. Fruehan, "Behavior of direct reduced iron and hot briquetted iron in the upper blast furnace shaft: Part II. a model of oxidation", *Met. Mat. Trans. B*, vol. 37, pp. 727-732, 2006.
- [30] N. Birks and A. G. Alabi, "Mechanisms in corrosion induced auto ignition of direct reduced iron", *70th Int. Steelmak. Conference*, 1987.
- [31] D. C. Montgomery, *Design and analysis of experiments*, 5th edition, New York: John Wiley and Sons Publication, 2001.
- [32] R. L. Mason, R. F. Gunst and J. L. Hess, *Statistical design and analysis of experiments*, 2nd edition, Missouri: John Wiley and Sons Publication, 2003.
- [33] O. Levenspiel, *chemical reaction engineering*, 3rd edition, New York: John Wiley and Sons Publication, 1999.
- [34] J. E. House, *principles of chemical kinetics*, 2nd edition, Amsterdam: Elsevier, 2007.
- [35] A. Chatterjee and R. Singh, *Metallurgy for Steelmaking: Production and Use*, New Delhi: Allied Publishers Limited, 2001.
- [36] A. Chatterjee, *Sponge iron production by direct reduction of iron oxide*, New Delhi: PHI Learning Private Limited, 2010.
- [37] A. Sarangi and B. Sarangi, *Sponge iron production in rotary kiln*, New Delhi: PHI Learning Private Limited, 2011.