



مهندس حجت‌اله پورفراهانی،
نویسنده مسئول مقاله،
پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج

اندازه گیری اکسید آهن دو ظرفیتی در گندله با روش مغناطیسی بعنوان جایگزین روش شیمی تر

حسین نورانیان، حجت‌اله پورفراهانی*

پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج

چکیده: اکسید آهن دو ظرفیتی (FeO) که در مگنتیت ($FeO-Fe_2O_3$) وجود دارد، باید در گندله سازی اکسید شده و به اکسید آهن سه ظرفیتی یعنی هماتیت Fe_2O_3 تبدیل شود. برای اندازه گیری اکسید آهن دو ظرفیتی موجود در گندله، روش های شیمی تر معمول است. این روش ها وقت گیر، مخرب و دارای جنبه های محیط زیستی است. همچنین با توجه به مقدار کم FeO موجود در ترکیب، روش شیمیایی دارای خطای قابل ملاحظه است. روش مغناطیسی با توجه به تفاوت در خاصیت اشباع مغناطیسی مگنتیت و هماتیت مورد مطالعه قرار گرفت، نمونه آزمایشی دستگاه اندازه گیر مغناطیسی FeO ساخته شد، بررسی های اولیه انجام شد و در نهایت، دستگاه با ویژگی های منحصر به فرد ساخته شد. آزمایش های تکرار پذیری مختلف و مقایسه های بین آزمایشگاهی انجام شد. بررسی های آماری نشان داد دستگاه اندازه گیر FeO به روش مغناطیسی دارای صحت و دقت مناسب است. همچنین سرعت بالاتر و هزینه کمتر، نشان دهنده دستگاهی قابل قبول است که برای اولین بار در فولاد مبارکه اصفهان ساخته شده است.

کلمات کلیدی: اکسید آهن دو ظرفیتی، مغناطیسی، گندله، صحت، دقت.

۱- مقدمه

در فرایند گندله سازی، سنگ آهن اکسید می شود و تلاش بر این است که حداکثر آهن موجود در سنگ آهن بصورت هماتیت (اکسید آهن سه ظرفیتی یا همان Fe_2O_3 وجود داشته باشد. دلیل این موضوع نیز به ماهیت فرایند احیا مستقیم برمی گردد. در فرایند احیا مستقیم، آهن موجود در گندله از Fe_2O_3 به Fe_3O_4 سپس به FeO و در نهایت به Fe فلزی تبدیل می شود. در حین فرایند احیا مستقیم، نفوذ گاز و انجام روند بصورت پیوسته، اهمیت زیادی دارد. بعنوان مثال اگرچه Fe_2O_3 خود به Fe_3O_4 تبدیل می شود و Fe_3O_4 نیز به FeO تبدیل می شود، ولی FeO موجود در Fe_3O_4 اولیه بدلیل ساختار کریستالی و تخلخل پایین، روند احیا را طی نکرده و در پایان مراحل احیا مستقیم، تقریباً بدون تغییر باقی می ماند. در واقع مگنتیت اولیه ساختاری مزاحم در فرایند احیا است که در کوره های فولادسازی هم بصورت سرباره تلف می شود. بنابراین راه با صرفه بیشتر این است که Fe_3O_4 در گندله سازی به Fe_2O_3 تبدیل شود. اما مگنتیت (Fe_3O_4) خود شامل هماتیت و FeO است. پس در واقع در فرایند گندله سازی باید FeO یا آهن دو ظرفیتی اکسید شود. و به Fe_2O_3 تبدیل شود. اندازه گیری دقیق و سریع مقدار FeO موضوعی با اهمیت برای کارخانه های گندله سازی است زیرا میزان پخته شدن گندله را اندازه گیری می کند. بر اساس تجربه صنعتی در کارخانجات گندله سازی معمولاً گندله مرغوب کمتر از ۰/۵ درصد وزنی بایستی FeO داشته باشد. در روش شیمیایی اندازه گیری FeO، کل نمونه در اسید هیدروکلریک حل می شود. مخلوطی از اسید سولفوریک و فسفریک اضافه می شود و با آب رقیق می شود. اکسید آهن دو ظرفیتی با تیتراسیون با دی کرومات پتاسیم بوسیله شناساگر دیفنیل آمینوسولفونات مشخص می شود. در روش مغناطیسی که در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفت، اساس بر تفاوت خاصیت مغناطیسی Fe_2O_3 و Fe_3O_4 است. ممان مغناطیسی خالص در حالت اشباع برای مگنتیت، برابر ۰/۹۸ مگنتون بور و برای هماتیت ۰/۰۰۹۵ مگنتون بور است. اکنون اگر ماده ای که از هماتیت و مگنتیت تشکیل شده است را در میدان مغناطیسی به حد کافی قوی در جهت جاذبه قرار دهیم و

در این حالت نمونه را توزین کنیم، وزن نشان داده شده بوسیله ترازو برابر وزن اولیه بعلاوه نیرویی است که از خاصیت مغناطیسی هماتیت و مگنتیت موجود ناشی می شود. فرض کنیم نمونه از X درصد مگنتیت و (100-X) درصد هماتیت تشکیل شده باشد، وزن نشان داده شده در این حالت برابر است با:

$$W_t = W_o \left[1 + AX + B(100 - X) \right] \frac{1}{100} \quad (1)$$

در معادله ۱، A ممان مغناطیسی مگنتیت در حالت اشباع مغناطیسی و برابر ۰/۹۸ مگنتون بور و B ممان مغناطیسی اشباع هماتیت و برابر ۰/۰۰۹۵ مگنتون بور و W_t وزن کل در زمان قرار گرفتن در میدان مغناطیسی و W_o وزن اولیه نمونه است.

$$W_t = W_o \left[1 + 0.98X + 0.0095(100 - X) \right] \frac{1}{100}$$

در نتیجه:

$$X = 103.04 \frac{W_t}{W_o} - 104.02 \quad (2)$$

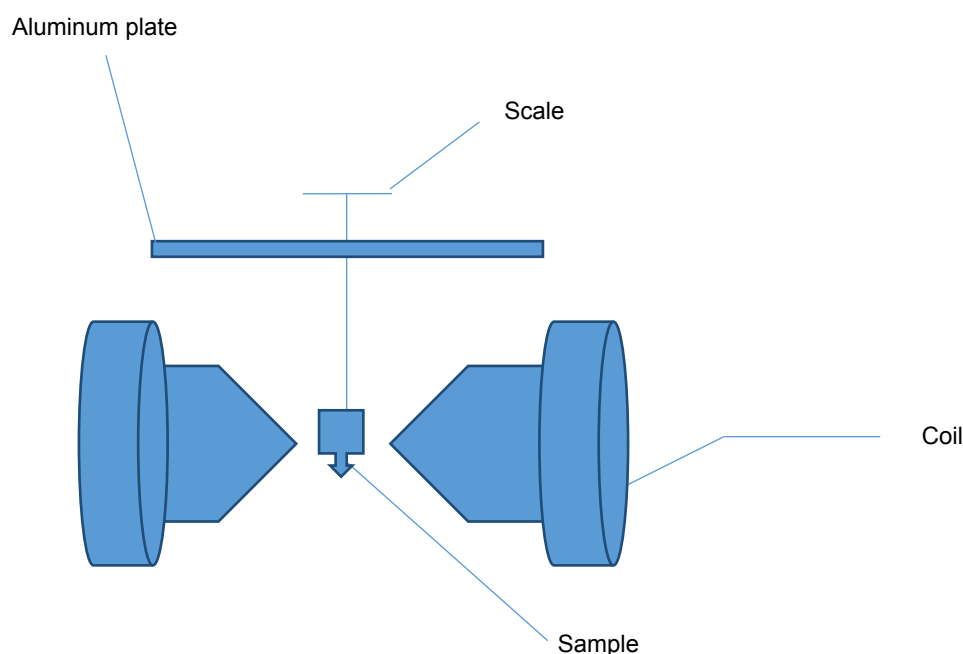
بدین ترتیب درصد مگنتیت مشخص می شود. با توجه به وزن ملکولی مگنتیت و اکسید آهن II، درصد اکسید آهن II مشخص می شود.

$$\text{FeO} = 56 + 16 = 72$$

$$\text{Fe}_3\text{O}_4 = 3 \times 56 + 4 \times 16 = 232$$

$$\text{FeO} = \text{Fe}_3\text{O}_4 \times 72 / 232 \quad (3)$$

عناصر و ترکیبات دارای قابلیت مغناطیس شوندگی بر معادله های فوق اثر می گذارند. در بین این عناصر، کبالت، کرم، نیکل، روی و تیتانیوم بیشترین اثر را دارند. اثر این عناصر با اعمال ضریب تصحیح که با کالیبراسیون دستگاه با نمونه های استاندارد انجام می پذیرد قابل اصلاح است. نکته مهم در این فرایند ایجاد میدان مغناطیسی یکنواخت و ثابت به سمت پایین است. شکل ۱ این دو آهن ربای الکتریکی را نشان می دهد. جهت حذف اثر میدان مغناطیسی بر روی ترازو از یک صفحه آلومینیومی استفاده می شود.

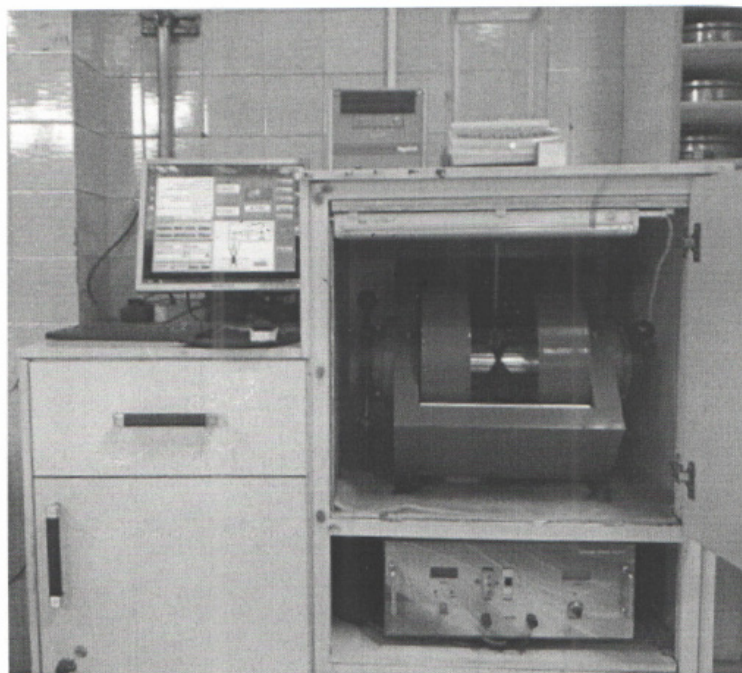


شکل ۱- شکل شمایی دو آهن ربای الکتریکی که در وسط آن ها میدان مغناطیسی ثابت رو به پایین وجود دارد [۸]

شکل ۱ شکل شمایی دو آهن ربای الکتریکی که در وسط آنها میدان مغناطیسی ثابت رو به پایین وجود دارد [۸].

۲- شرایط آزمایشگاهی

شکل ۲ دستگاه ساخته شده و مورد استفاده در این تحقیق را نشان می‌دهد. این دستگاه شامل یک مولد جریان الکتریکی، یک آهنربای الکتریکی دوقلو، یک ترازوی دیجیتالی با دقت یک ده هزارم گرم (به همراه یک لوله شیشه‌ای که قابلیت توزین در پایین و بالا را به ترازو می‌دهد) و یک کامپیوتر شامل نرم افزار دستگاه می‌باشد. همچنین نیاز به کپسول شیشه‌ای کوچک جهت قرارگیری نمونه پودری درون آن می‌باشد.



شکل ۲- دستگاه اندازه‌گیری FeO مورد استفاده در این تحقیق

مولد جریان الکتریکی به نحوی ساخته شده که در طی آزمون جریان الکتریکی ثابتی اعمال شود. آهنربای الکتریکی به نحوی ساخته شده که در نتیجه جریان الکتریکی ثابت، در محل قرارگیری کپسول نمونه (در پایین)، جریان مغناطیسی ثابت و یکنواخت با شدت ۰/۵ تسلا به سمت پایین ایجاد می‌کند (برای کنترل این میدان از یک دستگاه تسلا سنج استفاده شده است). جهت انجام تست، ابتدا وزن کپسول خالی ثبت می‌شود (C_o)، سپس وزن کپسول خالی در میدان مغناطیسی ثبت می‌گردد (C) تا کالیبراسیون مربوط به کپسول خالی انجام گیرد. سپس نمونه درون کپسول ریخته می‌شود و در خارج از میدان مغناطیسی توسط ترازو (در بالا) وزن شده (M_o) و سپس کپسول نمونه درون میدان مغناطیسی قرار گرفته و توزین انجام می‌شود (M). اکنون محاسبات مربوط به تغییر وزن نمونه بدلیل میدان مغناطیسی انجام می‌شود.

$$W_t - W_o = (M - C) - (M_o - C_o) \quad (4)$$

اکنون با توجه به معادله ۲، ۳ و ۴ و انجام تصحیح مربوط به عناصر مختلف (این کار از طریق مقایسه با نمونه‌های استاندارد انجام گرفته است)، درصد FeO مشخص می‌شود.

۳- نتایج و بحث

جدول ۱ نتایج آزمون‌های تکرارپذیری تعیین درصد FeO را به روش مغناطیسی بر روی سه نمونه استاندارد RM1، RM2 و RM3 را نشان می‌دهد. با توجه به آزمون‌های تکرار پذیری، دقت وسیله اندازه‌گیری و روش مشخص می‌گردد.

این نمونه‌های استاندارد از مخلوط کردن هماتیت خالص و مگنتیت ۹۷ درصد که عناصر باقی مانده آن عبارتند از: ۱ درصد SiO_2 ، ۰/۵ درصد Al_2O_3 ، ۱/۵ درصد $CaO+MgO$ (از شرکت Alfa Aesar ۶۱۹ Lot: ۵۴۰۲۳۳۳۶، CAS: ۱۳۱۷) به نحوی تهیه شدند که مقدار درصد وزنی FeO در این نمونه‌ها از این قرار است:

$$RM3=0.550\% \text{ و } RM2=0.430\%، RM1=0.310\%$$

جدول ۱- نتایج آزمون‌های تکرار پذیری

نمونه	تکرار	RM1	RM2	RM3
۱	۰/۳۱۵	۰/۴۵۰	۰/۵۵۰	
۲	۰/۲۹۰	۰/۴۴۴	۰/۵۶۴	
۳	۰/۳۱۰	۰/۴۳۶	۰/۵۲۰	
۴	۰/۳۰۵	۰/۴۰۳	۰/۵۵۵	
۵	۰/۳۳۰	۰/۴۲۰	۰/۵۴۰	
۶	۰/۳۱۴	۰/۴۲۶	۰/۵۵۰	
۷	۰/۳۲۰	۰/۴۴۴	۰/۵۶۰	
میانگین	۰/۳۱۲	۰/۳۴۲	۰/۵۴۸	
انحراف استاندارد	۰/۰۰۱۹	۰/۰۰۲۶	۰/۰۰۲۳	

با توجه به بررسی‌های آماری که در بالا ذکر شد و میزان انحراف استاندارد بسیار کم، تکرارپذیری روش بسیار بالا بوده و از این لحاظ قابل پذیرش است. همچنین فاصله کم میانگین نتایج بدست آمده با مقدار مورد انتظار، نشان‌دهنده صحت مطلوب روش و دستگاه می‌باشد.

در جدول ۲ آزمون‌ها و بررسی‌های آماری انجام شده به روش (ANNOVA) [۳] بمنظور ارزیابی عملکرد دو روش مشاهده می‌شود. در بررسی‌های انجام گرفته شاخص ANNOVA (VR) برابر ۰/۰۲۶ بدست آمد. که از معیار ANNOVA برای دو ستون و هفت ردیف (F(2,7)) بسیار پایین تر است. بنابراین روش مغناطیسی در مقایسه با روش شیمیایی روشی قابل قبول است.

جدول ۲- بررسی‌های آماری انجام شده به روش ANNOVA بمنظور ارزیابی عملکرد دو روش

نمونه	روش	شیمیایی	مغناطیسی	جمع
۱	۰/۳۱	۰/۳۵	۰/۶۶	
۲	۰/۵۹	۰/۵۴	۱/۱۳	
۳	۰/۳۵	۰/۳۹	۰/۷۴	
۴	۰/۴۴	۰/۴۰	۰/۸۴	
۵	۰/۲۷	۰/۲۲	۰/۴۹	
۶	۰/۷۹	۰/۷۲	۱/۵۱	
۷	۰/۳۵	۰/۳۶	۰/۷۱	
n	۶	۶	۱۲	

ادامه جدول ۲

نمونه	روش		
	شیمیایی	مغناطیسی	جمع
$\sum x$	۳/۱	۲/۹۸	۶/۰۸
$(\sum x)^2$	۹/۶۱	۸/۸۸۰۴	۱۸/۴۹
$((\sum x)^2)/n$	۱/۶۰۲	۱/۴۸۰۱	۳/۰۸۱۷
$\sum x^2$	۱/۱۹۰۸	۱/۰۶۲۱	۲/۲۵۲۹
$\sum x^2/n$	۰/۱۹۸۴۷	۰/۱۷۷۰۱۷	۰/۳۷۵۵
$\frac{\sum x^2}{n}$	۰/۰۶۴۰۲	۲/۲۲۰۱	۲/۲۸۴۱
df1	۲		
df2	۱۲		
Ssb	۰/۰۰۱		
ssw	۰/۸۲۹		
VR	۰/۰۲۶		
	$F(2,7) \leq VR$	$F(2,7)=4.74$	

۴- نتیجه گیری

- تعیین درصد FeO گندله به روش مغناطیسی نتایج قابل پذیرش در مقایسه با روش شیمی تر نمونه استاندارد آورده شده در جدول ۲ با صحت مطلوب بدست می دهد.
- تکرار پذیری نتایج FeO به روش مغناطیسی بهتر از روش شیمی تر است زیرا انحراف استاندارد در روش مغناطیسی مطابق جدول ۱ در حد چند هزارم است ولی در روش شیمی تر چند دهم می باشد.
- هزینه، زمان و ای زیست محیطی آزمون تعیین FeO به روش مغناطیسی کمتر از روش شیمی تر است زیرا در روش شیمی تر از مواد شیمیایی استفاده می شود که هم گران قیمت هستند و هم زمان بر و از این لحاظ، این روش قابل پذیرش است.
- دستگاه تعیین درصد FeO گندله به روش مغناطیسی، ساخته شده در فولاد مبارکه دستگاهی مورد اعتماد و قابل قبول است.

مراجع

- [1] R.Vernon, R. H. Am. Mineral. 46(1961)1141.
- [2] M. Date, M. Toyonaka, P.-H. Osaka, T.-S. Yamagishi, A. US patent, 5252920, 1993. Magnetic Characteristics Measuring Apparatus With a Balancing mechanism.
- [3] ISO 9035 Iron ores- Determination of acid soluble Iron II content-titrimetric method.
- [4] J.T. Ludwig, "Design of optimum inductors using magnetically hard ferrites in combination with magnetically soft materials," Journal of Applied Physics. Volume 29, Issue 3, pp. 497-499. Mar 1958.
- [5] J.T. Ludwig, "Inductors biased with permanent magnets. Part I: Theory and analysis," American Institute of Electrical Engineers, Part I: Communication and Electronics, Transactions of the. Volume 79, Issue 3, pp. 273- 278. July 1960.
- [6] J.T. Ludwig, "Inductors biased with permanent magnets. Part II: Design and synthesis," American Institute of Electrical Engineers, Part I: Communication and Electronics, Transactions of the. Volume 79, Issue 3, pp. 278-291. July 1960.
- [7] J.T. Ludwig, "Inductors biased with permanent magnets," Electrical Engineering, Volume 80, Issue 6, p 408. June 1961.
- [8] Akio Nakamura, and Junpei Ohta, "A new reverse-biased choke coil," Proceedings of Powercon 9 C-5. TDK-Electronics Company Ltd. Power Concepts, Inc. July 1982.

- [9] Kuo Baoquan, Song Liwei, Zhang Qianfan, and Cheng Shukang, "The principle and design of the permanent magnet bias DC reactor," Proceedings of the Fifth International Conference on Electrical Machines and Systems, ICEMS 2001. Volume 1, pp. 230-232. August 2001.
- [10] Teruhiko Fujiwara, and Hatsuo Matsumoto, "A new downsized large current choke coil with magnet bias method," Telecommunications Energy Conference, 2003. INTELEC '03. The 25th International. IEEE, pp. 416- 420. October 2003.
- [11] Rafal Wrobel, Neville McNeill, and Phil H. Mellor, "Design of a high-temperature pre-biased line choke for power electronics applications," Power Electronics Specialists Conference. PESC 2008. IEEE, pp 3171–3177. Jun 2008.
- [12] G.M. Shane, and S.D. Sudhoff, "Permanent magnet inductor design," Electric Ship Technologies Symposium, IEEE, pp. 330-333. 10-13 April 2011.
- [13] G.M. Shane, and S.D. Sudhoff, "Design and Optimization of Permanent Magnet Inductors," Applied Power Electronics Conference and Exposition (APEC) 2012, 27th Annual IEEE, pp 1770 – 1777. Feb 2012.
- [14] Andres Revilla Aguilar, and Stig Munk-Nielsen, "Method for introducing bias magnetization in ungaped cores: The Saturation-Gap," Applied Power Electronics Conference and Exposition (APEC) 2014, 29th Annual IEEE, pp 721 - 725. 16-20 March 2014.
- [1] Andres Revilla Aguilar, Stig Munk-Nielsen, Marco Zuccherato and Hans-Jørgen Thougard, "Size reduction of a DC line choke using saturation gap and biasing with permanent magnets," PCIM Europe 2014, pp 1667 – 1674. 20-22 May 2014.