

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

### شیمی تر

دکتر حسین نورانیان<sup>۱</sup>، حجت ا... پورفراهانی<sup>۲\*</sup>

۱،۲ - پژوهشگاه مواد و انرژی کرج

[\\*hpourfarahani@yahoo.com](mailto:hpourfarahani@yahoo.com)

### چکیده

اکسید آهن دو ظرفیتی (FeO) که در مگنتیت ( $FeO \cdot Fe_2O_3$ ) 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، روشهای 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. بررسیهای آماری نشان داد دستگاه اندازه گیر FeO به روش مغناطیسی دارای صحت و دقت مناسب است. همچنین سرعت بالاتر و هزینه کمتر، نشاندهنده دستگاهی قابل قبول است که برای اولین بار در فولاد مبارکه اصفهان ساخته شده است.

واژه های کلیدی: اکسید آهن دو ظرفیتی، مغناطیسی، گندله، صحت، دقت

۱- مقدمه [۶]

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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) وجود داشته باشد. دلیل این موضوع نیز به ماهیت فرایند احیا مستقیم برمی گردد. در فرایند احیا مستقیم، آهن موجود در گندله از  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  به  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  سپس به  $\text{FeO}$  و در نهایت به  $\text{Fe}$  فلزی تبدیل می شود. در حین فرایند احیا مستقیم، نفوذ گاز و انجام روند بصورت پیوسته، اهمیت زیادی دارد. بعنوان مثال اگرچه  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  خود به  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  تبدیل می شود و  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  نیز به  $\text{FeO}$  تبدیل می شود، ولی  $\text{FeO}$  موجود در  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  در گندله سازی به  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  تبدیل شود. اما مگنتیت ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) خود شامل هماتیت و  $\text{FeO}$  است. پس در واقع در فرایند گندله سازی باید  $\text{FeO}$  یا آهن دوظرفیتی اکسید شود. و به  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  تبدیل شود. اندازه گیری دقیق و سریع مقدار  $\text{FeO}$  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  $\text{FeO}$  داشته باشد.

در روش شیمیایی اندازه گیری  $\text{FeO}$ ، 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 دوظرفیتی 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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:

$$W_t = W_o[1 + AX + B(100 - X)] \frac{1}{100} \quad \text{معادله ۱}$$

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.

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

در نتیجه:

$$X = 103.04 \frac{W_t}{W_o} - 104.02 \quad \text{معادله ۲}$$

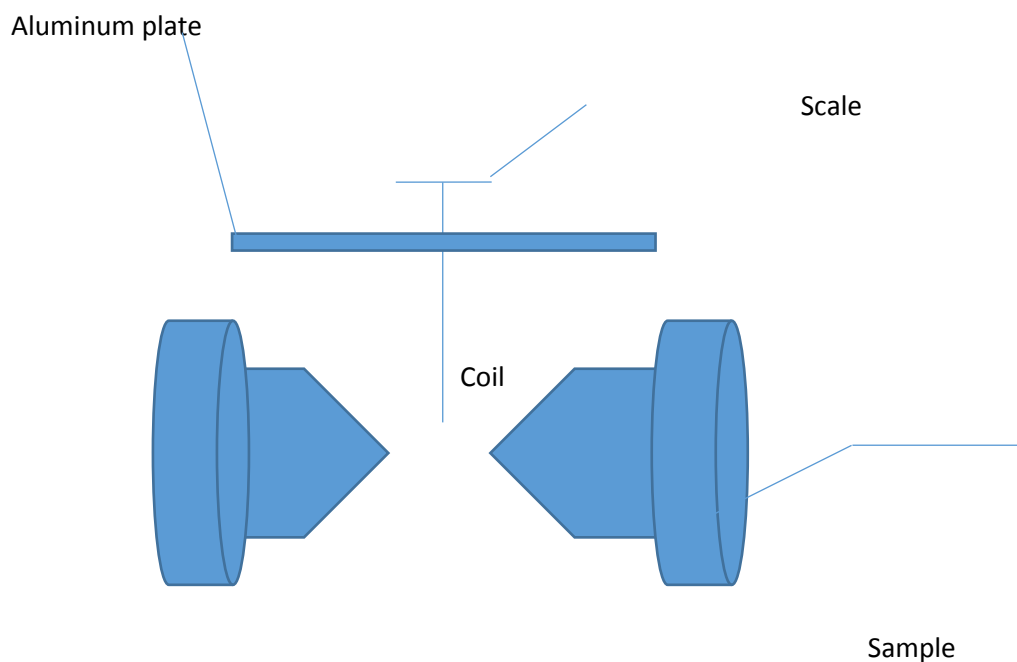
بدین ترتیب درصد مگنتیت مشخص می شود. با توجه به وزن ملکولی مگنتیت و اکسید آهن II، درصد اکسید آهن II مشخص می شود.

$$FeO = 56 + 16 = 72$$

$$Fe_3O_4 = 3 \times 56 + 4 \times 16 = 232$$

$$\text{FeO} = \text{Fe}_3\text{O}_4 \times 72/232 \quad \text{معادله ۳}$$

عناصر و ترکیبات دارای قابلیت مغناطیس شونده 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 ۳ این دو آهن ربای الکتریکی را نشان می دهد. جهت حذف اثر میدان مغناطیسی بر روی ترازو از یک صفحه آلومینیومی استفاده میشود.



شکل ۲ شکل شمایی دو آهن ربای الکتریکی که در وسط آنها میدان مغناطیسی ثابت رو به پایین وجود دارد [۸]

## ۲- شرایط آزمایشگاهی

شکل ۳ دستگاه ساخته شده و مورد استفاده در این تحقیق را نشان می دهد. این دستگاه شامل یک مولد جریان الکتریکی، یک آهنربای الکتریکی دوقلو، یک ترازوی دیجیتالی با دقت یک ده هزارم گرم (به همراه یک لوله شیشه ای که قابلیت توزین در پایین و بالا را به ترازو می دهد) و یک کامپیوتر شامل نرم افزار دستگاه می باشد. همچنین نیاز به کپسول شیشه ای کوچک جهت قرارگیری نمونه پودری درون آن می باشد.

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 می کند (برای کنترل این میدان از یک دستگاه تسلا سنج استفاده شده است). جهت انجام تست، ابتدا وزن کپسول خالی ثبت می شود ( $C_0$ )، سپس وزن کپسول خالی در میدان مغناطیسی ثبت می گردد ( $C$ ) تا کالیبراسیون مربوط به کپسول خالی انجام گیرد. سپس نمونه درون کپسول ریخته می شود و در خارج از میدان مغناطیسی توسط ترازو (در بالا) وزن شده ( $M_0$ ) و سپس کپسول نمونه درون میدان مغناطیسی قرار گرفته و توزین انجام می شود ( $M$ ). اکنون محاسبات مربوط به تغییر وزن نمونه بدلیل میدان مغناطیسی انجام می شود.

$$Wt - Wo = (M - C) - (M_0 - C_0) \quad \text{معادله ۴}$$

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



شکل ۳ دستگاه اندازه گیری FeO مورد استفاده در این تحقیق

### ۳- نتایج و بحث

جدول ۱ نتایج آزمون های تکرارپذیری تعیین درصد FeO را به روش مغناطیسی بر روی سه نمونه استاندارد RM1، RM2 و RM3 را نشان می دهد. با توجه به آزمون های تکرار پذیری، دقت وسیله اندازه گیری و روش مشخص می گردد.

این نمونه های استاندارد از مخلوط کردن هماتیت خالص و مگنتیت ۹۷ درصد که عناصر باقی مانده آن عبارتند

در صد  $SiO_2$  ۰,۵ درصد  $Al_2O_3$  ۱,۵ درصد  $MgO+CaO$

(از شرکت Alfa Aesar Lot: ۶۱۹۰۲۳۳۳۶: CAS: ۵۴۰۱۳۱۷) به نحوی تهیه شدند که مقدار درصد

وزنی FeO در این نمونه ها از این قرار است:

RM3=0.550% و RM2=0.430% .RM1=0.310%

جدول ۱ نتایج آزمونهای تکرار پذیری

RM3	RM2	RM1	تکرار / نمونه
0.550	0.450	0.315	1
0.564	0.444	0.290	2
0.520	0.436	0.310	3
0.555	0.403	0.305	4
0.540	0.420	0.330	5
0.550	0.426	0.314	6
0.560	0.444	0.320	7

0.548                      0.432                      0.312                      میانگین

0.0023                      0.0026                      0.0019                      انحراف

استاندارد

با توجه به بررسی های 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 می باشد.

در جدول ۲ آزمون ها و بررسی های آماری انجام شده به روش (ANNOVA)[۳] بمنظور ارزیابی عملکرد دو روش مشاهده می شود. در بررسی های انجام گرفته شاخص (VR)ANNOVA 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 بررسی های آماری انجام شده به روش ANNOVA بمنظور ارزیابی عملکرد دو روش

جمع	مغناطیسی	شیمیایی	نمونه / روش
0.66	0.35	0.31	1
1.13	0.54	0.59	2
0.74	0.39	0.35	3
0.84	0.40	0.44	4
0.49	0.22	0.27	5
1.51	0.72	0.79	6
0.71	0.36	0.35	7
12	6	6	n
6.08	2.98	3.1	$\sum x$
18.49	8.8804	9.61	$(\sum x)^2$
3.0817	1.4801	1.602	$((\sum x)^2)/n$
2.2529	1.0621	1.1908	$\sum x^2$

0.3755	0.177017	0.19847	$\sum x^2/n$
2.2841	2.2201	0.06402	$\frac{(\sum x)^2}{n}$

df1

2

df2

12

ssb

0.001

ssw

0.829

VR

0.026

$F(2,7)=4.74$

$VR < F(2,7)$

#### ۴- نتیجه گیری

۴-۱- تعیین درصد FeO گندله به روش مغناطیسی نتایجی قابل پذیرش در مقایسه با روش شیمی تر نمونه استاندارد آورده شده در جدول ۲ با صحت مطلوب بدست می دهد.

۴-۲- 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 میباشد.

۴-۳- هزینه، زمان و جنبه های زیست محیطی آزمون تعیین FeO به روش مغناطیسی کمتر از روش شیمی تر است زیرا در روش شیمی تر از مواد شیمیایی استفاده میشود که هم گران قیمت هستند و هم زمان بر و از این لحاظ، این روش قابل پذیرش است.

۴-۴- دستگاه تعیین درصد FeO گندله به روش مغناطیسی، ساخته شده در فولاد مبارکه دستگاهی مورد اعتماد و قابل قبول است.

#### δ-References :

- 1- R.Vernon, R. H. Am. Mineral. 46(1961)1141.
- 2- [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.
- 15- 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.