

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

حسین نورانیان، حجت‌اله پورفرهانی\*

پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج

**چکیده:** اکسید آهن دو ظرفیتی ( $\text{FeO}$ ) که در مگنتیت ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) وجود دارد، باید در گندله سازی اکسید شده و به اکسید آهن سه ظرفیتی یعنی هماتیت ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) تبدیل شود. برای اندازه گیری اکسید آهن سه ظرفیتی موجود در گندله، روش‌های شیمی تر معمول است. این روش‌ها وقت گیر، مخرب و دارای جنبه‌های محیط زیستی است. همچنین با توجه به مقدار کم  $\text{FeO}$  موجود در ترکیب، روش شیمیابی 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  $\text{FeO}$  ساخته شد، بررسی‌های اولیه انجام شد و در نهایت، دستگاه با ویژگی‌های منحصر به فرد ساخته شد. آزمایش‌های تکرار پذیری مختلف و مقایسه‌های بین آزمایشگاهی انجام شد. بررسی‌های آماری نشان داد دستگاه اندازه گیر  $\text{FeO}$  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.

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



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

## ۱- مقدمه

در فرایند گندله سازی، سنگ آهن اکسید می‌شود و تلاش بر این است که حداقل 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 برمی‌گردد. در فرایند احیا مستقیم، آهن موجود در گندله از  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  به  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  تبدیل می‌شود. 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 می‌شود و  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  نیز به  $\text{FeO}$  تبدیل می‌شود، ولی  $\text{FeO}$  موجود در اولیه  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  بدليل ساختار کریستالی و تخلخل پایین، روند احیا را طی نکرده و در پایان مراحل احیا مستقیم، تقریباً بدون تغییر باقی می‌ماند. در واقع مگنتیت اولیه ساختاری مزاحم در فرایند احیا است که در کوره‌های فولادسازی هم بصورت سرباره تلف می‌شود. بنابراین راه با صرفه بیشتر این است که در گندله سازی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  در گندله سازی به  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  تبدیل شود. اما مگنتیت ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) خود شامل هماتیت و  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  است. پس در واقع در فرایند گندله سازی باید  $\text{FeO}$  یا آهن دو ظرفیتی اکسید شود. و به  $\text{FeO}$  تبدیل شود. اندازه گیری دقیق و سریع مقدار  $\text{FeO}$  موضوعی با اهمیت برای کارخانه‌های گندله سازی است زیرا میزان پخته شدن گندله را اندازه گیری می‌کند. بر اساس تجربه صنعتی در کارخانجات گندله سازی معمولاً گندله مرغوب کمتر از ۵٪ درصد وزنی بایستی  $\text{FeO}$  داشته باشد. در روش شیمیابی اندازه گیری  $\text{FeO}$ ، کل نمونه در اسید هیدروکلریک حل می‌شود. مخلوطی از اسید سولفوریک و فسفریک اضافه می‌شود و با آب رقیق می‌شود. اکسید آهن دو ظرفیتی با تیتراسیون با دی کرومات پتابسیم بوسیله شناساگر دیفنیل آمینوسولفونات مشخص می‌شود.

در روش مغناطیسی که در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفت، اساس بر تفاوت خاصیت مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  است. ممان مغناطیسی خالص در حالت اشباع برای مگنتیت، برابر ۹۵٪ مگنتون بور و برای هماتیت ۹۰٪ مگنتون بور است. اکنون اگر ماده‌ای 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 می‌شود. فرض کنیم نمونه از X درصد مگنتیت و (X-100) درصد هماتیت تشکیل شده باشد، وزن نشان داده شده در این حالت برابر است با:

$$W_t = W_0 [1 + AX + B(100 - X)] \frac{1}{100} \quad (1)$$

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  $W_t$  کل در زمان قرار گرفتن در میدان مغناطیسی و  $W_0$  وزن اولیه نمونه است.

$$W_t = W_0 [1 + 0.98X + 0.0095(100 - X)] \frac{1}{100}$$

در نتیجه:

$$X = 103.04 \frac{W_t}{W_0} - 104.02 \quad (2)$$

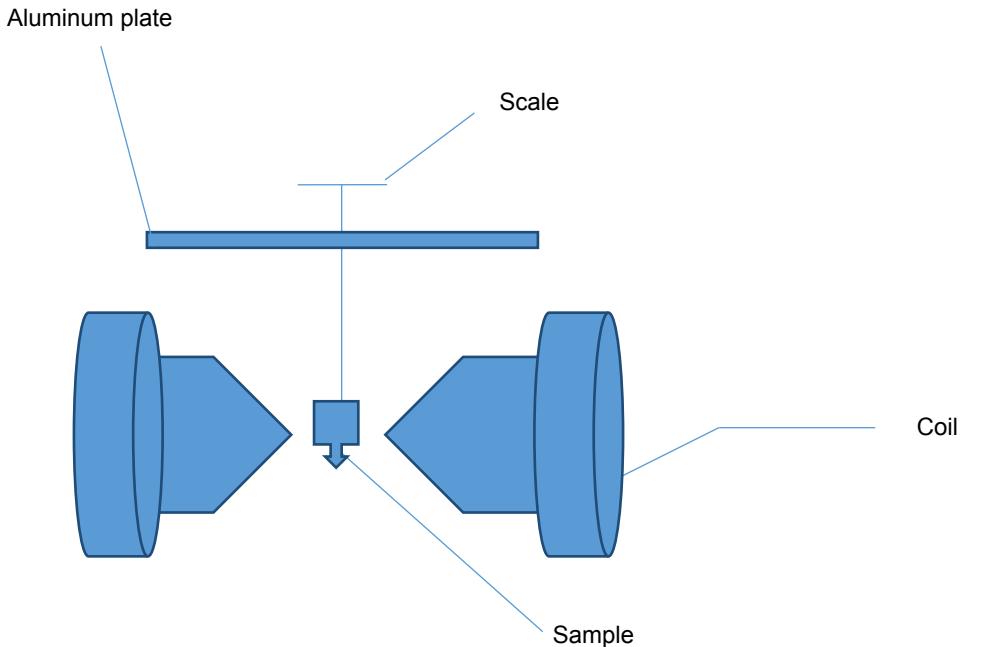
بدین ترتیب درصد مگنتیت مشخص می‌شود. با توجه به وزن ملکولی مگنتیت و اکسید آهن، درصد اکسید آهن || مشخص می‌شود.

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

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

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

عناصر و ترکیبات دارای قابلیت مغناطیس شوندگی بر معادله‌های فوق اثر می‌گذارند. در بین این عناصر، کربالت، کرم، نیکل، روی و تیتانیوم بیشترین اثر را دارند. اثر این عناصر با اعمال ضریب تصحیح که با کالیبراسیون دستگاه با نمونه‌های استاندارد انجام می‌پذیرد قابل اصلاح است. نکته مهم در این فرایند ایجاد میدان مغناطیسی یکنواخت و ثابت به سمت پایین است. شکل ۱ این دو آهن ریای الکتریکی را نشان می‌دهد. جهت حذف اثر میدان مغناطیسی بر روی ترازو از یک صفحه آلومینیومی استفاده می‌شود.



شکل ۱- شکل شمایی دو آهن ریای الکتریکی که در وسط آنها 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  $\text{FeO}$  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 باشد  $5/0.0$  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 ( $\text{Co}$ )، سپس وزن کپسول خالی در میدان مغناطیسی ثبت می‌گردد ( $\text{C}$ ) 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 ( $\text{M}_0$ ) و سپس کپسول نمونه درون میدان مغناطیسی قرار گرفته و توزین انجام می‌شود ( $\text{M}$ ). اکنون محاسبات مربوط به تغییر وزن نمونه بدليل میدان مغناطیسی انجام می‌شود.

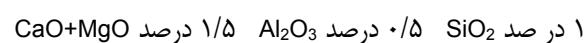
$$\text{Wt} - \text{Wo} = (\text{M} - \text{C}) - (\text{M}_0 - \text{C}_0) \quad (4)$$

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  $\text{FeO}$  مشخص می‌شود.

## ۳- نتایج و بحث

جدول ۱ نتایج آزمون‌های تکرارپذیری تعیین درصد  $\text{FeO}$  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:



(از شرکت Alfa Aesar CAS: ۵۴۰۲۳۳۳۶ Lot: ۶۱۹) به نحوی تهیه شدند که مقدار درصد وزنی FeO در این نمونه‌ها از این قرار است:

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

جدول ۱- نتایج آزمون‌های تکرار پذیری

تکرار	نمونه	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 ANOVA [۳] بمنظور ارزیابی عملکرد دو روش مشاهده می‌شود. در بررسی‌های انجام گرفته شاخص ANOVA (VR) برابر ۰/۰۲۶ بودست آمد. که از معیار ANOVA 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 ANOVA 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

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

#### ۴- نتیجه گیری

- 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 می‌دهد.
- 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.
- 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 شیمیابی استفاده می‌شود 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. Volunme 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 Thougaard, "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.