

بررسی عوامل موثر بر احیاء هماتیت (Fe_2O_3)

محسن کشاورز خوراسگانی¹

چکیده

در این تحقیق به بررسی پارامترهای موثر بر احیاء سنگ آهن اکسیدی هماتیت پرداختیم. پارامترهای دما، اندازه دانه، نسبت استکیومتری کک به اکسید آهن و زمان مورد بررسی قرار گرفت و با نتایج درج شده در چند مقاله بررسی شد. نمونه های مختلف برای پارامترهای فوق بررسی شد و نمودارهای درجه احیاء با هر یک از این پارامترها رسم شد. نتایج نشان داد که با افزایش دما و مدت زمان احیاء همچنین افزایش عامل احیاء کننده (کک)، درجه احیاء کنندگی افزایش می یابد و چنانچه نسبت استکیومتری کمتر از حد لازم باشد امکان احیاء وجود ندارد.

واژگان کلیدی: احیاء اکسید آهن، هماتیت، درجه احیاء، نسبت استکیومتری، زمان، دما.

مقدمه

کانی آهن با ترکیبات مختلفی در طبیعت یافت می شود از جمله به صورت ترکیبات اکسیدی، سولفیدی، کربناتی، هیدروکسیدی و سیلیکاتی که برخی از آنها در جدول 1 نام برده شده است.

کانی های اکسیدی در طبیعت بیشتر یافت می شوند و معمولاً دارای درصد آهن بیشتری نسبت به انواع دیگر کانی های آهن می باشند.

هماتیت یکی از مهمترین کانی های آهن است که در کوره بلند استفاده می شود.

گرفتن اکسیژن موجود در کانی را احیاء گویند و احیاء مستقیم به روشی اطلاق می شود که احیاء در دمایی کمتر از نقطه ذوب آهن و اکسیدهای آن و در حالت جامد انجام می شود که به محصول این روش که جامد است آهن اسفنجی یا آهن احیاء مستقیم (DRI) گویند که 90٪ آهن، 6-10 درصد اکسید آهن (عمدتاً وستیت) و 1-2 درصد کربن و مقداری گانگ دارد. [1]

جدول 1- کانیهای مهم آهن [1]

همانگونه که در نمودار فازی آهن و اکسیدهای آن مشاهده می شود (شکل 1) سه نوع اکسید در این سیستم وجود دارد. [2]

-مگنتیت ($FeO \cdot Fe_2O_3$ یا Fe_3O_4)
این اکسید حدود 72.36 درصد آهن و 27.64 درصد اکسیژن دارد، رنگ خاکستری تیره و خاصیت مغناطیسی قوی از نشانه های مگنتیت است. 1/3 یونهای آهن در مگنتیت به صورت Fe^{2+} و 2/3 آن به صورت Fe^{3+} است. مگنتیت شبکه کریستالی اسپینل

معکوس دارد و دمای 850°C به بالا، ترکیب شیمیایی متغیری دارد (شکل 1). [1]

شکل 1- نمودار فازی آهن و اکسیدهای آن [2]

این کانه از نظر شبکه کریستالی شبیه نمک طعام می باشد. همانطور که در شکل 1 مشخص است وستیت زیر 570°C پایدار نیست و طی یک تحول یوتکتوئید به آهن و مگنتیت تجزیه می شود. گرچه فرمول شیمیایی وستیت به صورت FeO نوشته می شود ولی این ترکیب پایدار نیست و استکیومتری نمی باشد و به صورت Fe_{1-Y}O نوشته می شود که Y کسر جای خالی آهن در شبکه وستیت را نشان می دهد. به صورت ترمودینامیکی میتوان نشان داد که:

$$\log y = 1/3 [1/2 \log(\text{Po}_2) + 8750/T - 4/6]$$

که در آن Po_2 فشار جزئی اکسیژن و T ، دما می باشد. بنابر این فرمول وستیت در تعادل به آهن را می توان به صورت تقریبی $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ در نظر گرفت. [3]

با توجه به اینکه شبکه کریستالی وستیت و مگنتیت مکعبی و شبکه هماتیت هگزاگونال است بنابر این اگر در احیاء، کانه هماتیتی به کار رود در حین احیاء به سبب تغیر در شبکه کریستالی و تغیر حجم، تنش ایجاد شده باعث ایجاد ترک در لایه احیاء شده می گردد و این امر، نفوذ گازها و سرعت احیاء را افزایش

-هماتیت (Fe_2O_3)

این کانه از 69.94 درصد آهن و 30.06 درصد اکسیژن تشکیل شده است. رنگ خاکستری مایل به قرمز تا قهوه ای تیره دارد. شبکه کریستالی آن هگزاگونال است و برای تغلیظ آن از فلوتاسیون استفاده می شود. [1]

- وستیت (FeO)

می دهد. اما اگر از کانه مگنتیتی استفاده شود، در اثر احیاء به وستیت تبدیل می شود که چون هر دو مکعبی اند تنش زیادی ایجاد نمی شود و ترک نمی خورد. پس احیاء پذیری کانه های هماتیتی از مگنتیتی بهتر است.

در شکل 2 وابستگی فشار جزئی اکسیژن در تعادل با آهن و اکسیدهای آن به دما نیز نشان داده شده است.

شکل 2- وابستگی فشار جزئی اکسیژن در تعادل با آهن و اکسیدهای آن به دما

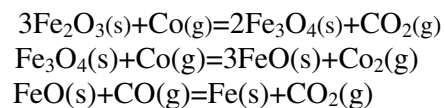
-احیای اکسیدهای آهن
کلیه عناصر یا ترکیباتی که فشار اکسیژن تعادلی آنها کمتر از فشار اکسیژن اکسید آهن باشد می توانند عوامل احیاء کننده باشند. این عوامل ممکن است گازی باشند مانند H_2 ، CO و یا مخلوطی از آنها و یا جامد باشند مانند کربن یا آلومینیوم یا فلزاتی که اکسید آنها فشار تجزیه کمتری از اکسید آهن دارند.

هرگاه چند اکسید در محیط واکنش باشند ابتدا اکسیدی که فشار اکسیژن آن از همه بیشتر است احیاء می شود. پس در موقع احیاء اکسیدهای آهن بوسیله یک عامل احیاء کننده، ابتدا هماتیت سپس مگنتیت و بالاخره وستیت احیاء می شود. بیشترین درصد اکسیژن در هماتیت و کمترین درصد اکسیژن در وستیت می باشد. احیاء اکسیدهای با اکسیژن کمتر بسیار مشکلتر از احیای اکسیدهای با اکسیژن بیشتر است در نتیجه احیای وستیت نسبت به مگنتیت و هماتیت مشکلتر است. [4]

در شکل 4 نسبت P_{CO_2}/P_{CO} برای احیای اکسیدهای مختلف آهن همچنین واکنش بودوارد برای $P_{CO}+P_{CO_2}=1\text{atm}$ با جزئیات بیشتر نشان داده شده است. با توجه به شکل، فاز وستیت Fe_3O_4 در دمای زیر حدود 570°C ناپایدار بوده و مگنتیت به طور مستقیم به آهن فلزی احیاء می شود. [4]

شکل 4- نسبت تعادلی P_{CO_2}/P_{CO} در احیاء اکسیدهای آهن. [4]

بیشترین نوع اکسید آهن مصرفی، هماتیت (Fe_2O_3) است که در حضور مخلوط گازی CO/CO_2 طی چند مرحله احیاء تبدیل به آهن می شود:



برای هر یک از اکسیدها و در دمای مورد نظر نسبت CO/CO_2 باید از یک حد افزون گردد تا واکنش انجام شود که در شکل 3 نشان داده شده است. [5]

شکل 3- تعادل بین آهن، سیلیکات، مگنتیت، CO ، CO_2 و کربن در شرایط $P_{CO}+P_{CO_2}=1$. [5]

واکنشهای شیمیایی که در کوره انجام می شود در شکل 5 نشان داده شده است. همچنین نسبت گازی CO_2/CO همانطور که در طول

$=RT \ln [(P_{CO})_{sys}/(P_{CO})_R]$
 برای احیاء باید $\Delta G < 0$ باشد، پس
 لازم است دما بیشتر از دمای تعادلی
 یا برابر آن باشد.

مناسبتین روشها جهت احیاء
 اکسیدهای پایدار عبارتند از احیاء
 بوسیله کربن جامد، احیاء به روشهای
 الکتریکی و یا احیاء توسط یک فلز
 دیگر، استفاده از هیدروژن و
 منواکسید کربن مقرون به صرفه است
 زیرا به سهولت می توان آنها را از
 گاز طبیعی و یا زغال سنگ تولید
 کرد.

پایداری هر اکسید و یا آهن بستگی
 به دما و فشار جزئی اکسیژن دارد و
 نواحی پایداری هر کدام از آنها روی
 نمودارهای مشابه که به دیاگرام های
 پایداری معروفند دیده می شود. این
 خطوط دیاگرامها نشان دهنده نقاط
 تعادل دو فاز کنار یکدیگرند که با
 صفر قرار دادن ΔG واکنشها، به
 دست می آید:

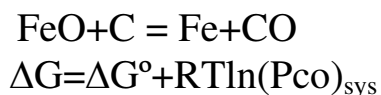
$$\Delta G = 0 \quad \Delta G^\circ = A + B \ln T + C/T = - RT \ln P_{O_2}$$

در شکل 6 نمودار پایداری آهن و
 اکسیدهای آن را مشاهده می کنیم

کوره حرکت می کند نشان داده
 شده. در امتداد دمنده ها، هوا با کک
 برای انجام واکنش $2C + O_2 = 2CO$
 وارد واکنش می شود. در این نمودار
 نقطه چین در دمای $950^\circ C$ ، جدا
 کننده مناطق احیاء مستقیم و احیای
 غیر مستقیم است. [4]

شکل 5- نسبتهای تعادلی گازها و نسبت
 گازی که در کوره به سمت بالای آن
 حرکت می کند.

برای احیای کامل کانی اکسیدی
 آهن باید سه مرحله هی که قبلاً ذکر
 شد انجام گیرد که مشکلترین آن
 مرحله سوم احیاء است:



شکل 7- نمودار پایداری سیستم Fe-Fe₂O₃ بر اساس ΔG° و دما. [2]

که در نواحی همگن تک فاز به ازای دمای ثابت، فشار تعادلی ثابت نیست و یا به ازای فشار تعادلی ثابت، دما ثابت نیست. پس برای احیاء در فشار اکسیژن ثابت دما باید پیوسته افزایش یابد، در یک دمای مشخص هرچه P_{O_2} تعادلی کمتر باشد، اکسید مربوطه پایدارتر و احیای آن مشکلتر است زیرا برای احیاء لازم است $(P_{O_2})_{sys} < (P_{O_2})_e$ باشد. [2]

شکل 6- نمودار پایداری آهن و اکسیدهای آن [2]

روش تحقیق

برای بررسی اثر مقدار کک مصرفی، اثر دما و زمان و اثر دانه بندی کانه بر سرعت احیاء کانه هماتیته ابتدا درجه احیاء (Reduction Degree) را تعریف می کنیم:

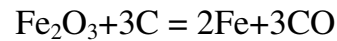
$$R.D = \frac{\text{وزن اکسیژن خارج شده از نمونه}}{\text{وزن اکسیژن اولیه}} \cdot 100$$

عکس زمانی را که نیاز است 90 درصد احیاء انجام شود را پارامتر احیاء پذیری در نظر می گیریم.

در شکل 7 واکنشهای اکسیداسیون ترکیبات Fe_xO_y بر اساس ΔG° و دما بررسی شده است.

اگر بررسی سینتیکی بر اساس تغییر وزن باشد آن را با دستگاه TGA¹ انجام می دهیم با این دستگاه در هر لحظه تغییر وزن اندازه گیری می شود و بررسی می تواند به صورت ایزوترمال یا غیرایزوترمال صورت گیرد.

ما احیاء Fe₂O₃ را با کربن بررسی می کنیم و فرض را بر حالت احیاء مستقیم می گذاریم در حالی که کل احیاء با C انجام گیرد:



و احیاء با CO بسیار ناچیز است.

برای عامل احیاء کننده از کک استفاده کردیم. کک را با سنگ آهن هماتیته مخلوط کرده و در شرایط مختلف برای بررسی پارامترهای مختلف حرارت دادیم. در این حالت مقداری از کاهش وزن به خاطر خروج کربن از سیستم است پس اگر وزن اولیه هماتیت W₀ و وزن کک W'₀ باشد، وزن اولیه نمونه W₀+W'₀ خواهد بود و پس از حرارت دادن وزن نمونه به W خواهد رسید و درجه احیاء به صورت زیر

محاسبه می شود:

$$F = \frac{[(w_0 + w'_0) - w - (0.03w'_0)] \cdot 16/28}{w_0 \cdot 48/160}$$

F درجه احیاء هماتیت است. در این رابطه میزان اکسیژن کک 3% و خلوص کانه 100% در نظر گرفته شده است.

سپس نمودارهایی برای هر یک از پارامترها بر اساس درجه احیاء نمونه ها رسم کردیم و نتایج را بررسی نمودیم.

آزمایشها

در این تحقیق 15 نمونه آزمایشی را برای بررسی چهار فاکتور اثر نسبت استکیومتری، دانه بندی سنگ آهن، زمان و دما مورد آزمایش قرار دادیم. این نمونه ها (مخلوط سنگ آهن و کک) پس از توزین درون کروزه ها ریخته شد و درپوش روی کروزه ها قرار گرفت. سپس کروزه ها را با توجه به نوع آزمایشی که روی آنها انجام می شود (بر اساس زمان و دمای لازم) درون کورها قرار دادیم. ترازوی مورد استفاده Sartorius(Gold), GM312, Max~ 310 gr

نتایج آزمایش در جداول قسمت بعد ذکر شده.

نتایج

با توجه به اینکه برای بررسی هر یک از پارامترها، چند نمونه آزمایش شده، نتایج را برای پارامترهای مختلف به صورت جداگانه در جداول زیر درج کردیم:

بوده و کوره الکتریکی مورد استفاده در این آزمایش مدل Atash 1500 از شرکت Exiton، با حداکثر دمای 1500°C می باشد.

پس از گذشت زمان لازم، کروزه ها را از کوره در آورده، در دسیکاتور سرد کردیم و محصول را وزن نمودیم.

جدول 2- اثر نسبت استکیومتری بر درجه احیاء

F	t	T°C	C / Fe ₂ O ₃	Coke (100mesh)	Fe ₂ O ₃ (100mesh)	نمونه
0.346	1.5h	1000	3.25	1.32gr	5gr	1
0.381	"	1000	5.28	1.98gr	5gr	2
0.354	"	1000	7.06	2.65gr	5gr	3

جدول 3- اثر دانه بندی سنگ آهن بر درجه احیاء

F	t(h)	T°C	C / Fe ₂ O ₃	Coke (100mesh)	Fe ₂ O ₃	نمونه
0.449	1.5	1000	5.33	2gr	5gr(170mesh)	4
0.384	"	"	"	2gr	5gr(100mesh)	5
0.281	"	"	"	2gr	5gr(30mesh)	6
0.297	"	"	"	2gr	5gr(16mesh)	7

جدول 4- اثر زمان و دما بر درجه احیاء

F	t(hr)	T°c	$\frac{C}{Fe_2O_3}$	Coke (100mesh)	Fe ₂ O ₃ (30mesh)	نمونه
0.209	1	900	5.33	2gr	5gr	8
0.262	1.5	900	"	"	"	9
0.034	2	900	"	"	"	10
0.354	2.5	900	"	"	"	11
0.159	1	1000	"	"	"	12
0.137	1.5	1000	"	"	"	13
0.182	2	1000	"	"	"	14
0.289	2.5	1000	"	"	"	15

بحث

افزایش درجه احیاء می شود. [6]

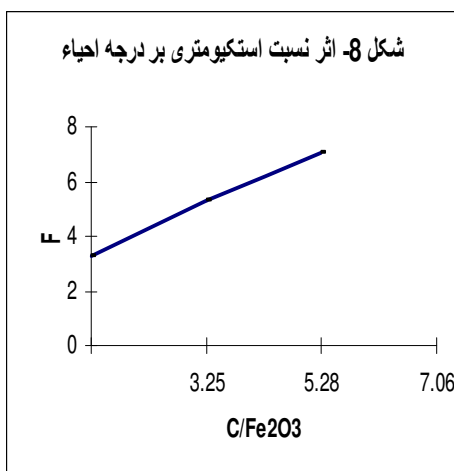
بررسی اثر نسبت استکیومتری

در این آزمایش با افزایش میزان کک ، میزان کربن را برای احیاء هماتیت افزایش دادیم . گرچه به دلیل اینکه در کوره آزمایش اتمسفر خنثی نداشته مقداری از کربن با اکسیژن سوخته است و مقداری خطا ایجاد کرده ولی با توجه به نتایج در شکل 8 مشاهده می شود که با افزایش نسبت استکیومتری درجه احیاء نیز افزایش میابد.

همچنین در آزمایشات انجام شده در نسبتهای 0.17، 0.38، 0.31، 0.24

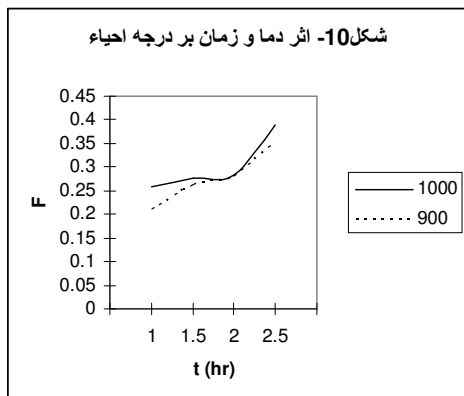
C_{fix}/Fe_{total} نشان داده شده که

افزایش نسبت C_{fix}/Fe_{total} موجب



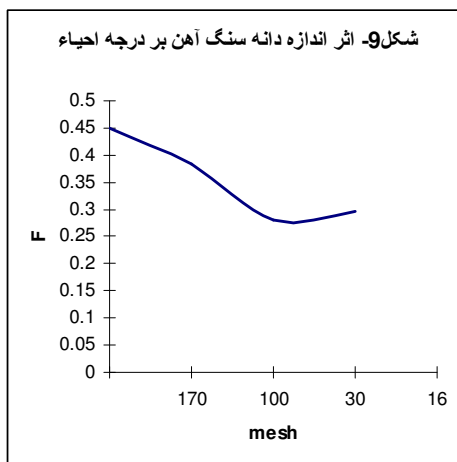
بررسی اثر دانه بندی سنگ آهن برای بررسی اثر دانه بندی از یک نسبت استکیومتری ثابت برای همه نمونه ها استفاده شد. همانطور که در شکل 9 مشخص است افزایش اندازه دانه باعث کاهش درجه احیاء

در شکل 10 نیز تاثیر دما و زمان بر درجه احیاء مشاهده می شود.



شکل 11- تاثیر دما و زمان بر درجه احیاء [6]

می شود که به دلیل مشکل تر شدن نفوذ می باشد و عمل دیفوزیون را کاهش می دهد.



بررسی اثر دما و زمان بر درجه احیاء همانگونه که در نتایج این دو آزمایش مشخص است 8 نمونه کاملاً مشابه را در زمانهای مشخص در 900 و 1000 درجه سانتیگراد حرارت دادیم. همانطور که در نتایج مشاهده می شود افزایش دما و زمان در این نمونه ها باعث افزایش درجه احیاء شده و این در حالی است که آزمایشات دیگر نیز (شکل 11) نشان می دهد افزایش دما درجه احیاء را افزایش می دهد. [6]

اثر عوامل احیاء بر درجه احیاء در آزمایشات تولید آهن اسفنجی، کک و گرافیت به عنوان عوامل احیاء مورد استفاده قرار گرفتند و نتایج نشان داد کک به عنوان عامل احیاء در تولید آهن اسفنجی موثرتر از گرافیت است (شکل 12). [6]

شکل 12- اثر عامل احیاء کننده بر درجه احیاء

کم است و فرآیند به تکامل نمی رسد.

در صورت کم بودن و ناکافی بودن نسبت استکیومتری، درجه کافی و مناسبی برای تولید آهن اسفنجی وجود ندارد. [6]

همچنین با افزایش عامل احیاء (کک) و دما و کاهش اندازه دانه سنگ آهن، می توان در مدت زمان کوتاهی عمل احیاء را انجام داد.

مراجع

1. Harold E. McGannon, The Making, Shaping & Treating of Steel, 178-180, 1971
2. D. R. Gaskell, Introduction to the thermodynamics of materials, third edition, 456-464, 1995, Taylor & Francis publishing
3. دکتر توحیدی، احیاء مستقیم
4. ترکل روزنکوویست، ت. ج. مقدم، اصول متالورژی استخراجی، 297-307، دانشگاه صنعتی سهند 1377
5. دکتر رضا قاسم زاده، استخراج فلزات (پیرو، هیدرو و الکتروشیمیایی)، 46-50، دانشگاه علم و صنعت ایران 1377
6. Camci, Aydin, Arslan, Reduction of Iron Oxides in solid wastes generated by steelworks, Turkish J. Eng. Env. Sci. 26(2002), 37-44

نتیجه گیری

برای بدست آوردن درجات بالاتری از احیاء، دما باید بالاتر از 1000°C باشد. درجه احیاء در دماهای پایین