بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی معدن

بهینه سازی لیچینگ آهن از لجن کنورتور ذوب آهن اصفهان

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی اکتشاف معدن

ابراهیم محمودیان

استاد راهنما

دکتر علی احمدی

تابستان 1393

دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی معدن

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی اکتشاف معدن آقای ابراهیم محمودیان

تحت عنوان

بهینه سازی لیچینگ آهن از لجن کنورتور ذوب آهن اصفهان

در تاریخ 93/6/26 توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

1- استاد راهنما	دکتر علی احمدی عامله
2- استاد مشاور	دکتر سید محمد رئوف حسینی
3- استاد داور	دکتر محمد چالکش امیری
4- استاد داور	دکتر مهدی نصیری سروی
5- سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده	دکتر مرتضی طبایی

خداوند منان را به خاطر الطاف بی‌کران و نعمت‌های بی پایانش شاکرم.
برخود لازم می‌دانم تا از تمام کسانی که در راه انجام این پروژه یاریم کردند تشکر کنم،
مراتب سپاس و احترام بی نهایت خود را نسبت به استاد راهنمای عزیز و دلسوزم جناب آقای
دکتر علی احمدی اعلام می‌دارم. چرا که از ایشان بسیار آموختم و بی شک اگر راهنمایی‌ها و کمک-
های ایشان نمی‌بود پروژه حاضر به انجام نمی‌رسید.
همچنین از مدیریت محترم پژوهش، فناوری و بومی‌سازی ذوب آهن اصفهان جناب آقای مهندس عابدینی و
همکاران ایشان آقایان مهندس رفیعی و مهندس جعفری به خاطر حمایت و همکاری در به ثمر رسیدن پروژه
کمال تشکر وقدردانی را دارم.

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه (رساله) متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

تقدیم به پدر و مادرم

که لحظه لحظه‌ی زندگیشان

فانوس‌هاییست

روشنی بخشِ راهِ فرزندانشان....

و تقدیم به نازنین همسرم

برای همه‌ی همراهی‌ها، همدلی‌ها و عاشقانه‌هایش....

چکیده

همراه با تولید آهن و فولاد، مقادیر قابل توجهی باطله‌ی جامد به شکل غبار و لجن تولید می‌شود و میزان این باطله‌ها هر سال رو به افزایش است. دفع این باطله‌ها یا استفاده مجدد از آن‌ها از مهمترین دغدغه‌های صنایع آهن و فولاد است. روش معمول برای دفع این باطله‌ها، انباشت کردن آن‌ها در نزدیکی کارخانه فولاد است. اما امروزه در اکثر کشورهای صنعتی غبار کارخانه‌های تولید آهن و فولاد جزء پسماندهای خطرناک محسوب می‌شود، زیرا عناصر سمی از جمله فلزات سنگین را به همراه دارد. بنابراین باید در مناطق مشخصی انباشت شوند. این امر دفع آن‌ها را پر هزینه می‌کند. از طرف دیگر غبارهای فولاد سازی معمولاً حاوی منابع مفیدی همچون آهن، کلسیم، روی، سرب و ... هستند که می‌توان آن‌ها را بازیابی کرد و مورد استفاده مجدد قرار داد. اگر باطله‌ها دفع شوند فلزات با ارزش از دست خواهند رفت. مسائل و مشکلات زیست محیطی مربوط به انباشت کردن لجن کنورتور و همچنین پتانسیل بالای لجن به منظور بازیابی آهن با توجه به محتوی آهن بسیار بالای آن، بازیابی و جداسازی آهن از لجن کنورتور را به یک ضرورت تبدیل کرده است.

هدف از انجام این پروژه بررسی فرایند لیچینگ آهن از لجن کنورتور(کوره پایه اکسیژن) ذوب آهن اصفهان و بهینه سازی پارامترهای موثر بر آن جهت بازیابی حداکثری آهن است.

در این پژوهش بازیابی آهن از لجن کنورتور ذوب آهن اصفهان با لیچینگ توسط اسید سولفوریک بررسی شده است. آزمایش‌های لیچینگ مقدماتی، برای تعیین اسید مناسب و بررسی اثر افزاینده‌ها و آزمایش‌های بهینه سازی، جهت بررسی پارامترهای مؤثر بر لیچینگ و تعیین شرایط بهینه انجام شدند. آزمایش‌ها در محفظه‌ی نیم لیتری با همزن مکانیکی و در فشار اتمسفری انجام گردیدند. در آزمایش‌های مقدماتی از اسید سولفوریک، اسید نیتریک و اسید کلریدریک به منظور تعیین نوع اسید مناسب استفاده شد. همچنین تأثیر افزایش کلرید سدیم و سولفات سدیم بر بازیابی آهن در سیستم لیچینگ مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج آزمایش‌های لیچینگ مقدماتی نشان داد که مناسب‌ترین عامل انحلال، اسید سولفوریک است. به طوری که پس از 30 دقیقه، بازیابی آهن در محیط‌های اسید سولفوریک، اسید کلریدریک و اسید نیتریک به ترتیب برابر با 85%، 71% و 39 % بدست آمد. همچنین مشاهده گردید که افزودنی‌ها تأثیر چندانی بر افزایش بازیابی آهن ندارند. بازیابی آهن در زمان 30 دقیقه، در هنگام استفاده از سدیم کلرید و سولفات سدیم به ترتیب برابر با 60% و 69% بدست آمد. در مرحله‌ی بعد با استفاده از طرح آزمایشی مرکب مرکزی تأثیر پارامتر های غلظت اسید، درصد جامد، دما و زمان فرآیند بر بازیابی آهن، مورد بررسی قرار گرفت. بازه‌های در نظر گرفته شده برای پارامترهای مؤثر به این صورت است: غلظت اسید از 1 تا 3 مول بر لیتر، درصد جامد 10% تا 20%، دما 70 تا 90 درجه سانتیگراد و زمان 30 تا 90 دقیقه بودند. جهت تعیین شرایط بهینه‌ی لیچینگ، تعداد 30 آزمایش انجام گرفت. نتایج داده های آزمایشگاهی با استفاده از روش آنالیز واریانس (ANOVA) تحلیل شده و مناسب ترین مدل با توجه به سطح اطمینان بالای ٪95 برای تحلیل پاسخ های به دست آمده استفاده شد. مدل مناسب برای بازیابی آهن، مدل درجه دوم به دست آمد. نتایج نشان داد که پارامترهای غلظت اسید و درصد جامد مؤثرترین عوامل بر کارایی لیچینگ هستند.

تأثیر این پارامترها به این صورت است که افزایش غلظت اسید باعث افزایش بازیابی آهن و افزایش درصد جامد باعث کاهش بازیابی آهن می‌شود. دما و زمان، تأثیر کمتری بر بازیابی آهن داشتند. مطابق مدل آماری، بیشترین بازیابی آهن از پسماند لجن کنورتور در غلظت اسید 2/95 مول بر لیتر، درصد جامد ٪10/17، دمای 89 درجه سانتیگراد و زمان 80 دقیقه بدست می‌آید. بازیابی آهن در این شرایط به 88/95% می‌رسد.

آزمایش‌های سینتیکی برای تعیین مدل لیچ و محاسبه انرژی فعال‌سازی انجام گرفتند. آزمایش‌ها با شرایط فرآیندی یکسان و در دماهای 45، 60، 75 و 90 درجه سانتیگراد انجام گرفتند. مشخص شد که واکنش لیچینگ آهن از لجن کتورتور از مدل هسته منقبض شونده پیروی می‌کند، و نفوذ در لایه محصول، کنترل کننده‌ی واکنش است. انرژی فعالسازی محاسبه شده برای واکنش لیچینگ آهن از لجن کنورتور برابر با 55/31 کیلوژول بر مول بدست آمد.

آزمایش‌های چند مرحله‌ای لیچینگ به منظور بررسی بازیابی آهن از جامد باقی مانده انجام گرفتند. بازیابی آهن برای مراحل اول تا سوم به ترتیب، برابر با ٪61/85، ٪77/14 و ٪91/10 بدست آمد. میزان جامد باقی مانده در مراحل اول تا سوم به ترتیب، 60/3%، ٪48/15 و ٪24/80 جامد اولیه است.

کلمات کلیدی: لیچینگ اسیدی، بازیابی آهن، لجن کنورتور، پسماند.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فهرست مطالب ..... هشت
فهرست اشکال ..... یازده
فهرست جداول ..... دوازده
چکیده 1
1- فصل اول: مقدمه
1-1 اهمیت موضوع 2
2-1 هدف از انجام تحقیق 3
3-1 کاربرد 3
4-1 ساختار پایان نامه 4
2- فصل دوم: کلیات، مبانی نظری و مرور پژوهش های انجام شده
2-1 آلودگی در صنعت فولاد 6
2-2 روش های تولید فولاد 7
2-2 پسماندهای صنعت فولاد 8
2-2-1 غبار کوره بلند 10
2-2-2 غبار کوره پایه اکسیژن 11
2-2-3 امکانپذیری بازیافت غبار کوره پایه اکسیژن 11
2-2-4 ترکیب شیمیایی غبار کوره پایه اکسیژن 12
2-2-5 اندازه ذرات و مورفولوژی 12
2-2-6 غبار کوره قوس الکتریکی 13
2-2-7 بازیافت غبار کوره قوس الکتریکی 14
2-2-8 ترکیب شیمیایی غبار کوره قوس الکتریکی 15
2-2-9 ترکیب کانی شناسی غبار کوره قوس الکتریکی 15
2-2-10 توزیع اندازه ذرات غبار کوره قوس الکتریکی 17
2-3 روش های بازیابی لجن 18
2-4 پارامترهای مؤثر بر لیچینگ 21
2-4-1 نقص و جهات بلوری و اثر تنش در بلور 22
2-4-2 دانه بندی 22
2-4-3 ترکیب شیمیایی کانی 23
2-4-4 ترکیب شیمیایی گانگ 23
2-4-5 نوع حلال 24

2-4-6 اثر غلظت حلال 24
2-4-7 pH و اکتیویته هیدروژن 24
2-4-8 اثر زمان 24
2-4-9 درجه حرارت 25
2-4-10 اثر بهم زدن 25
2-5 مدل های لیچینگ 25
2-5-1 انتخاب مدل 26
2-5-2 مدل تبدیل پیشرو 26
2-5-3 مدل هسته ی منقبض شونده 27
2-5-4 مقایسه مدل با واقعیت 28
2-6 طراحی آزمایش 28
2-6-1 مراحل طراحی آزمایش 28
2-7 کاربرد روش های آماری در انجام آزمایش ها 29
2-8 مبانی طرح های آزمایشی 29
2-9 مبانی روش های پاسخ سطحی 30
2-10 تحلیل آزمایش با روش پاسخ سطحی 31
2-11 پژوهش های انجام شده 33
3- فصل سوم: مواد و روش ها
3-1 نمونه برداری 36
3-2 خواص لجن کنورتور 36
3-2-1 ترکیب شیمیایی 36
3-2-2 ترکیب کانی شناسی 37
3-2-3 مورفولوژی و اندازه ذرات 38
3-3 مواد 40
3-4 روش انجام تحقیق 40
3-4-1 آزمایش های لیچینگ مقدماتی 40
3-4-2 آزمایش های بهینه سازی 42
3-5 آزمایش های سینتیکی 44
3-6 لیچینگ چند مرحله ای 44
3-7 آنالیزها 44

3-6-1 آزمایش تیتراسیون 44

4- فصل چهارم: نتایج

4-1 مقدمه 47

4-2 آزمایش های لیچینگ مقدماتی 48

4-2-1 تأثیر نوع اسید بر لیچینگ آهن 48

4-2-2 تأثیر افزاینده ها 49

4-3 آزمایش های بهینه سازی 49

4-4 بررسی پارامترهای مؤثر بر لیچینگ آهن 53

4-4-1 اثر غلظت اسید 53

4-4-2 اثر درصد جامد 54

4-4-3 اثر دما 55

4-4-4 اثر زمان 56

4-4-5 نمودارهای تأثیرات متقابل 57

4-5 بهینه سازی نتایج 59

4-6 خصوصیات جامد باقیمانده 61

4-7 محاسبه انرژی فعال سازی 62

4-8 لیچینگ چند مرحله ای 66

5- فصل پنجم: نتیجه گیری

نتیجه گیری 67

منابع 69

فهرست شکل‌ها

شکل 2-1: روش های تولید فولاد 8
شکل 2-2: باطله ی تولید شده در حین تولید فولاد به روش های مختلف 9
شکل 2-3: تصویر میکروسکوپی از غبار کوره پایه اکسیژن 13
شکل 2-4: نحوه تشکیل غبار در کروه قوس الکتریکی 14
شکل 2-5: تصویر SEM غبار کوره قوس الکتریکی 18
شکل 2-6: مراحل مختلف فرآیند لیچینگ 20
شکل 2-7: مدل های کوچک شونده و بدون تغییر ذره در واکنش 26
شکل 2-8: مدل تبدیل پیشرو 27
شکل 2-9: مدل هسته منقبض شونده 27
شکل 2-10: متغیرهای یک طرح آزمایشی 28
شکل 2-11: نمایش سطوح طرح ترکیب مرکزی 30
شکل 2-12: نمایش سطوح طرح مکعب مرکزی 31
شکل 2-13: نمایش سطوح طرح باکس بیکن 31
شکل 3-1: آنالیز XRD بر روی لجن کنورتور ذوب آهن 38
شکل 3-2: تصویر SEM از لجن کنورتور ذوب آهن با بزرگنمایی 2000 برابر 38
شکل 3-3: تصویر SEM از لجن کنورتور ذوب آهن با بزرگنمایی 5000 برابر 39
شکل 3-4: تصویر SEM از لجن کنورتور ذوب آهن با بزرگنمایی 10000 برابر 39
شکل 4-1: نمودار تأثیر نوع اسید بر بازیابی آهن در لیچینگ لجن کنورتور ذوب آهن. 48
شکل 4-2: نمودار تأثیر نمک های افزودنی بر بازیابی آهن در لیچینگ لجن کنورتور 49
شکل 4-3: نمودار احتمال نرمال برای مقادیر باقیمانده 52
شکل 4-4: نمودار مقادیر پیش بینی شده و مقادیر واقعی در مدل 53
شکل 4-5: اثر غلظت اسید بر بازیابی آهن در لیچینگ لجن کنورتور با اسید سولفوریک 54
شکل 4-6: اثر درصد جامد بر بازیابی آهن در لیچینگ لجن کنورتور با اسید سولفوریک 55
شکل 4-7: اثر دما بر بازیابی آهن در لیچینگ لجن کنورتور با اسید سولفوریک 56
شکل 4-8: اثر زمان بر بازیابی آهن در لیچینگ لجن کنورتور با اسید سولفوریک 57
شکل 4-9: نمودار دو بعدی تأثیر متقابل غلظت اسید و دما 57
شکل 4-10: نمودار سه بعدی تأثیر متقابل غلظت اسید و دما 58
شکل 4-11: نمودار سه بعدی تأثیر متقابل غلظت اسید و زمان 58
شکل 4-12: نمودار دو بعدی تأثیر متقابل غلظت اسید و زمان 59
شکل 4-13: نمودار نتایج آزمایش های سینتیک 62
شکل 4-14: نمودار مدل کنترل با نفوذ در لایه جامد برای ذرات کروی شکل در دماهای مختلف 63
شکل 4-15: نمودار مدل کنترل با نفوذ در لایه جامد برای ذرات کوچک در دماهای مختلف 64
شکل 4-16: نمودار مدل کنترل با نفوذ در لایه محصول برای ذرات کروی در دماهای مختلف 64
شکل 4-17:نمودار مدل کنترل توسط واکنش برای ذرات کروی در دماهای مختلف 65
شکل 4-18: نمودار LnK بر حسب 1000/T 66

فهرست جداول

جدول 2-1: پسماند جامد و مایع تولید شده در صنعت فولاد 9
جدول 2-2: ترکیب شیمیایی غبار کوره بلند 10
جدول 2-3: ترکیب شیمیایی غبار و لجن کوره پایه اکسیژن 12
جدول 2-4: ترکیب شیمیایی غبار کوره قوس الکتریکی 16
جدول 2-5: عناصر و فازهای موجود در غبار کوره قوس الکتریکی 17
جدول 3-1: ترکیب شیمیایی لجن کنورتور ذوب آهن 37
جدول 3-2: عناصر فرعی لجن کنورتور ذوب آهن 37
جدول 3-3: مواد استفاده شده 40
جدول 3-4: شرایط آزمایش های لیچینگ مقدماتی 41
جدول 3-5: فاکتورها و سطوح آنها در طرح آزمایشی 42
جدول 3-6: طرح آزمایشی با سطوح کد دار 43
جدول 4-1: آنالیز واریانس مدل طرح آزمایشی لیچینگ آهن از لجن کنورتور ذوب آهن 50
جدول 4-2: سطوح متغیرها و پاسخ های طرح آزمایشی 51
جدول 4-3: مقادیر ضریب همبستگی و انحراف معیار در مدل 52
جدول 4-4: مقادیر بیشینه و کمینه در شرایط بهینه لیچینگ آهن از لجن کنورتور.....61
جدول 4-5: اکسیدهای اصلی موجود در جامد باقی مانده 61
جدول 4-6: عناصر فرعی موجود در جامد باقی مانده.....62
جدول 4-7: روابط مربوط به مدل های مختلف برای تعیین ثابت سرعت واکنش 63
جدول 4-8: نتایج آزمایش های لیچینگ چند مرحله ای 66

1- فصل اول
مقدمه

1-1 اهمیت موضوع

یکی از مسائلی که اغلب کارخانجات صنعتی با آن مواجه هستند مسأله‌ی دفع پسماند جامد آن‌ها است. اغلب این پسماندها، سمی و آلوده هستند و تخلیه آن‌ها در طبیعت باعث آلودگی محیط زیست می‌شود. عدم توجه به این مسائل موجب به خطر افتادن سلامتی و حیات موجودات زنده و انسان‌ها شده است. این موارد باعث شده است که در سال‌های اخیر حفظ محیط زیست جزء مهم‌ترین طرح‌های اصلاحی در اغلب کشورها قرار گیرد. پساب‌های آلوده کننده محیط زیست را می‌بایست انبار کرد که این خود هزینه زیادی را به همراه دارد و با اینکه آن‌ها را به طریقی بازیافت کرده و مورد استفاده مجدد قرار داد. این کار علاوه بر حل کردن مسئله دوریزها، اقتصادی بوده و درآمدزا نیز هست. برای با صرفه بودن این عمل بایستی روش مناسبی برای بازیافت پسماندها پیدا کرده و پارامترهای موثر بر روی آن روشی را تعیین نمود و آن‌ها را در جهت بهینه‌سازی عملیات تنظیم کرد [1].

تولید گرد و غبار بخش جدا نشدنی از تولید فولاد و ذوب در کارخانه‌های فولاد است. این گرد و غبار ها باطله‌های اکسیدی هستند که بیشترین اجزاء آن‌ها را اکسیدهای آهن تشکیل می‌دهند. گرد و غبار ها به صورت گرد و خاک از جدا کننده خشک یا به صورت لجن از جدا کننده تر بدست می‌آیند. به دلیل وجود روی در گرد و غبار و لجن فولاد سازی امکان استفاده مجدد از آن‌ها فراهم نیست بنابراین به صورت باطله انباشت می‌شوند [2].

در هنگام تولید فولاد در کوره پایه اکسیژن[1] تقریباً 7 تا 15 کیلوگرم گرد و غبار به ازای هر تن فولاد تشکیل می‌شود. این گرد و غبار حاوی تقریباً 1/4% تا 3/2% روی و 54% تا 75% درصد آهن است. با توجه به محتوی آهن این گرد وغبارها بسیار مشکل ساز هستند و بنابراین تکنولوژی‌های جدید برای تصفیه گرد و غبار و لجن کارخانه‌های متالورژی در دست بررسی هستند [2].

---

[1] Basic Oxygen Furnace (BOF)

پسماندهای فولاد سازی به دلیل داشتن عناصری همچون سرب و کادمیوم به عنوان مواد خطرناک طبقه‌بندی می‌شوند. این پسماندها حاوی مقادیر زیادی روی، آهن و سایر فلزات هستند که پتانسیل بازیابی از پسماند را دارند [3].
مواد زائد جامد تولید شده در کارخانه فولاد به شکل سرباره و لجن شامل سرباره کوره ذوب، گرد و غبار دودکش کوره، لجن کنورتور LD[2]، سرباره کنورتور LD، گرد و غبارکنورتور LD، لجن حاصل از آسیاب، لجن استیلن و غیره است[1].
غبار و لجن کوره پایه اکسیژن، هر دو به عنوان باطله‌های خطرناک دسته بندی می‌شوند. چندین روش برای فرآوری گرد و غبارهای فولاد سازی طراحی شده‌است. با این حال هنوز اطلاعات کافی در مورد چگونگی فرآوری گرد و غبار های کوره پایه اکسیژن وجود ندارد. این موضوع ممکن است در ارتباط با محتوی پایین روی در مقایسه با گرد و غبار کوره های قوس الکتریکی باشد. گرد و غبار های فولاد سازی را می توان با روش‌های پیرومتالورژیکی، هیدرومتالورژیکی یا ترکیبی از این دو روش فرآوری نمود [2].
مقدار قابل توجهی از لجن و سرباره به عنوان مواد زائد یا محصول فرعی هر روز از صنایع فولاد تولید می‌شوند آنها معمولا حاوی مقادیر قابل توجهی از مواد و فلزات با ارزش‌اند. به طور کلی ممکن است برخی از این مقادیر با ارزش توسط روش های فرآوری فیزیکی یا شیمیایی مانند خرد کردن، آسیاب، طبقه بندی، جداسازی مغناطیسی، فلوتاسیون، لیچینگ و... بازیابی شوند [1].

2-1 هدف از انجام تحقیق

همراه با تولید آهن و فولاد، مقادیر قابل توجهی باطله جامد به شکل غبار و لجن تولید می‌شود و میزان این باطله‌ها هر سال رو به افزایش است. دفع این باطله‌ها یا استفاده مجدد از آن‌ها از مهمترین دغدغه‌های صنایع آهن و فولاد است. روش معمول انباشت کردن باطله در نزدیکی کارخانه است. اما امروزه در اکثر کشورهای صنعتی غبار آهن و فولاد سازی جزء پسماندهای خطرناک محسوب می‌شود، زیرا عناصر سمی از جمله فلزات سنگین را به همراه دارند. بنابراین باید در مناطق مشخصی انباشت شوند. این امر دفع آن‌ها را پر هزینه می‌کند. از ظرف دیگر غبارهای فولاد سازی معمولاً حاوی منابع مفیدی همچون آهن، کلسیم، روی، سرب و ... هستند که می‌توان آن‌ها را بازیابی کرد و مورد استفاده مجدد قرار داد. اگر باطله‌ها دفع شوند فلزات با ارزش از دست خواهند رفت.
مسائل و مشکلات زیست محیطی مربوط به انباشت کردن لجن کنورتور و همچنین پتانسیل بالای لجن به منظور بازیابی آهن با توجه به محتوی آهن بسیار بالای آن، بازیابی و جداسازی آهن از لجن کنورتور را به یک ضروت تبدیل کرده است.
هدف اصلی از انجام این پروژه بررسی فرایند لیچینگ آهن از لجن کنورتور ذوب آهن اصفهان و بهینه سازی پارامترهای موثر بر آن جهت تولید محلول مورد نیاز برای فرآیند کریستالیزاسیون سولفات آهن هپتاهیدرات است.

3-1 کاربرد

در دنیا سولفات آهن از منابع مختلف نظیر کارخانه‌های فولاد، کارخانه‌های فرآوری تیتانیم و براده آهن تولید می‌گردد. تاکنون چندین فناوری نیمه صنعتی و صنعتی برای فرآوری ضایعات کارخانه‌های فولادسازی دنیا به کار گرفته شده است. این روش‌ها با هدف جداسازی فلزات خطرناک و فرار و همچنین ترکیبات مضر قبل از بازیابی انجام می‌شوند.

[۲] Linz- Donawitz

فرآیندهای فَست مِت/فَست مِلت[3]، آر اِم اف[4]، اُکسی فاینز راداست[5]، کان تاپ[6] و روملت[7] از مهم‌ترین فرآیندهایی هستند که در کارخانه‌های مختلف فولادسازی دنیا استفاده شده‌اند[4, 5]. در سال 2011 ویلیام[8] و همکارانش [6] سولفات آهن را از منابع معدنی تولید نمودند. سولفات فرو یکی از محصولات در بخش اسید شویی کارخانه‌های فولاد است. اداره تکنولوژی‌های صنعتی دپارتمان انرژی آمریکا یک روش با ارزش افزوده بالا را برای تولید سولفات فرو به عنوان یک محصول جانبی در کارخانه‌های فولاد ارائه داده است[7].

سولفات فرو کاربرد زیادی در کشاورزی به عنوان کود شیمیایی و یا صنایع شیمیایی به عنوان عامل احیا کننده یا کاتالیزور (واکنشگر فنتون) و ... دارد. لجن موجود در کارخانه‌های تولید فولاد یک منبع مهم در تولید سولفات فرو است [1].

کاربردهای سولفات آهن نوع صنعتی به شرح زیر است:

1- ساخت پیگمنت‌های آهنی
2- تولید کود شیمیایی
3- صنایع چرم سازی
4- جهت اصلاح و بهبود آب و فاضلاب
5- به عنوان کاتالیست
6- به عنوان مواد افزودنی به مواد غذایی و مکمل پرهیز غذایی
7- در عکاسی

سولفات آهن به دلیل کاربردهای وسیع پزشکی، کشاورزی، صنایع رنگ سازی و تصفیه آب و فاضلاب اهمیت دارد. در صنایعی مانند تولید مرکب، نگهدارنده‌های چوب، دیسولفوریزه کردن گازهای زغال سنگ و تولید رنگدانه های آهن استفاده می‌شود [8].

با افزایش حساسیت به مسائل محیط زیست، کاربردهای دیگری برای سولفات آهن ایجاد شده است. مقدار زیادی سولفات آهن برای تصفیه پساب ها استفاده می‌شود. با اضافه کردن مراحل بیشتر تصفیه می‌توان بیش از 90 درصد ترکیبات فسفات را تصفیه کرد و رسوب تشکیل شده در حوضچه های تصفیه را می‌توان به عنوان کود مصرف نمود و یا سولفات آهن را دوباره بازیابی کرد [8].

با افزودن سولفات آهن به سیمان، به عنوان ماده افزودنی، مقدار کرومات قابل حل در آب در آن به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد. سولفات آهن برای حذف کلر از گازهای زائد خروجی نیز کاربرد دارد. سولفات آهن برای تولید زاج سفید (سولفات مضاعف آلومینیوم . پتاسیم) و رنگدانه های اکسید آهن و همچنین به عنوان منعقد کننده در تصفیه پساب های آبی کاربرد دارد. سولفات آهن آمونیوم برای دبّاغی استفاده می‌شود. محلول ترکیبات آهن برای کاهش حجم رسوبات در واحدهای تصفیه نیز استفاده می‌شود [8].

4-1 ساختار پایان نامه

فصول بعدی پایان نامه شامل چهار فصل است که به توضیح مختصر هر یک از فصل‌ها می‌پردازیم.

---

[۳] FASTMET/FASTMELT
[۴] RMF
[۵] OXYFINES RADUST
[۶] CONTOP
[۷] ROMELT
[۸] William

در فصل دوم به توضیح مراحل تولید فولاد، پسماندهای تولید شده در کارخانه‌های فولاد، روش‌های بازیابی لجن کنورتور، فرآیند لیچینگ، معرفی پارامترهای مؤثر بر لیچینگ، مدل‌های لیچینگ و طراحی آزمایش می‌پردازیم و پژوهش‌های گذشته و کارهای انجام شده‌ی مشابه را مرور می‌کنیم.
فصل سوم شامل مواد و روش تحقیق است که در آن به نحوه‌ی نمونه برداری، بررسی خواص لجن، روش انجام تحقیق، آزمایش‌های انجام شده، آنالیزهای انجام گرفته و در نهایت به معرفی مواد شیمیایی استفاده شده در طول تحقیق می-پردازیم.
در فصل چهارم نتایج حاصل از آنالیزها و آزمایش‌های انجام شده را بیان می‌کنیم.
و در نهایت فصل پنجم به نتیجه گیری اختصاص دارد.

2- فصل دوم
کلیات، مبانی نظری و مرور پژوهش‌های گذشته

2-1 آلودگی در صنعت فولاد

عموما فرآیندهای مختلفی بر صنعت فولاد تاثیر دارد که از لحاظ زیست محیطی دارای آلودگی های مختلفی هستند. در صنایع آهن و فولاد نیز با فرایندهای مختلفی روبرو هستیم که بسیار پیچیده‌اند، اگر بخواهیم تقسیم‌بندی جامعی در این مورد داشته باشیم می توان آن‌ها را به صورت زیر دسته بندی کرد:

- بهره برداری از معدن
- تغلیظ سنگ معدن
- عملیات کوره بلند
- تولید فولاد

بطور کلی اگر بخواهیم آلودگیهای موارد مذکور را بررسی کنیم ملاحظه می شود که عمدتا آلودگی حاصل از قسمت بهره برداری معادن محلول های اسیدی است که در استخراج از جامدات مورد استفاده قرار می گیرد که عموما برای این مشکل زیستی نیز خنثی سازی این محلول توسط مواد مختلفی از قبیل آب آهک، سنک آهک و دیگر موارد معرفی شده است که بر مبنای خنثی سازی اسید- باز است. مشکلی محیط زیستی مورد دوم نیز عموماً پساب حاصل از این مرحله و ذرات جامدی است که در این مرحله ایجاد می شود که مطالعات اندکی در این زمینه انجام گرفته است [9].

2-2 روش‌های تولید فولاد

محصولات کوره بلند، آهن خام (چدن مذاب)، سرباره و گاز است. آهن خام مذاب[9] را می توان ریخته گری نمود و از آن شمش های چدنی بدست آورد و یا اینکه می توان آنرا تبدیل به فولاد کرد. چدن مذاب خارج شده از کوره بلند دارای ناخالصی های زیادی است که مهمترین آنها عبارت از: کربن (C)، سیلیسیم (Si)، منگنز (Mn)، گوگرد (S) و فسفر (P) هستند [10].

تعریف فولاد: فولاد، آلیاژی است از کربن و عناصر دیگر (Si, S, P, Ni, Cr, Va, Mo, Ti, Cu, Al و ...) که درصد کربن آن کمتر از 2% است.

تعریف چدن: چدن، آلیاژی است از کربن و عناصر دیگر (Si, S, P, Ni, Cr, Va, Mo, Ti, Cu, Al و ...) که درصد کربن آن بین 2% تا 6/67٪ است.

آنچه در عملیات فولادسازی انجام می شود کاهش درصد کربن است. چهار عنصر منیزیم، سیلیسیم، گوگرد و فسفر به دلیل وجود در مواد اولیه در ترکیب تمامی فولادها و چدنها وجود دارند و به این جهت به آنها عناصر همیشگی می گویند. گوگرد و فسفر عناصر مضر هستند. درصد غیر مجاز گوگرد و فسفر، به ترتیب باعث ترک خوردن فولاد هنگام نورد گرم و ترد شدن فولاد مخصوصاً در دماهای زیر صفر می شود. مقادیر فسفر و گوگرد را هنگام تولید فولاد تا حد امکان (تا آنجایی که اقتصادی و عملی باشد) حذف می کنند [10].

برای تبدیل چدن به فولاد باید مقداری از ناخالصی های آن (مثل کربن، سیلیسیم، منگنز، گوگرد، فسفر و...) حذف شود و خارج کردن این عناصر بجز گوگرد توسط اکسیداسیون (سوزاندن) آنها صورت می گیرد. گوگرد اغلب بصورت ترکیباتی مثل سولفور کلسیم و سولفور منگنز که حلالیت خوبی در سرباره دارند حذف می شود. امروزه اکسیداسیون ناخالصی ها توسط دمش اکسیژن و اضافه کردن سنگ آهن، پوسته اکسیدی آهن و نظایر آنها به چدن مذاب، انجام می شود. به طور کلی تولید فولاد با روش های مختلفی انجام می شود که عبارتند از:

- تولید فولاد توسط دمش هوا (توماس- بسمر)
- تولید فولاد توسط دمش اکسیژن[10]
- تولید فولاد توسط کوره زیمنس مارتین
- تولید فولاد توسط کوره های قوس الکتریکی

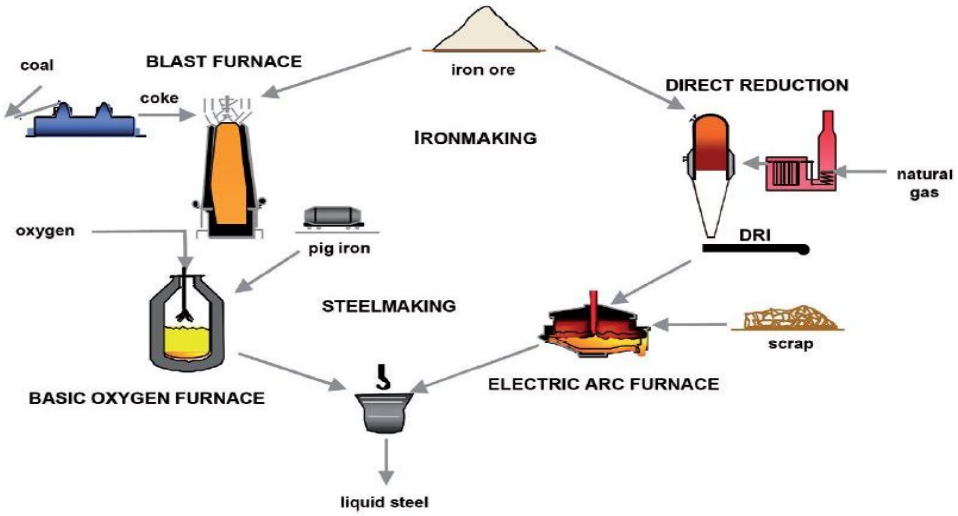
در روش تولید فولاد با دمش اکسیژن، اکسیداسیون ناخالصی ها و کربن توسط دمش اکسیژن خالص صنعتی (بادرصد خلوص 99/5%) انجام می شود. عمل تبدیل چدن به فولاد با سوخت کربن و کاهش درصد آن صورت می گیرد. ذوب فولاد در یک کنورتور(محفظه ای است گلابی شکل که در قسمت بیرونی توسط ورق های فولادی و از داخل توسط مواد نسوز پوشیده شده است) انجام می شود. در اثر سوختن ناخالصی ها و کربن، دمای مذاب افزایش می یابد و البته با تبدیل چدن به فولاد نقطه ذوب هم افزایش پیدا می کند به شکلی که قبل از شروع عملیات دمش، چدن مذاب دارای دمایی حدود 1320 تا 1350 درجه سانتیگراد است و در پایان عملیات دمش، فولاد مذاب حاصل دارای دمایی حدود 1650 تا 1700 درجه سانتیگراد است [10].

در کارخانه ذوب آهن اصفهان نیز با این روش فولاد تولید می گردد و می‌توان گفت که این کارخانه از اقتصادی ترین روش فولادسازی برخوردار است. در حال حاضر در این کارخانه سه کنورتور با ظرفیت هر کدام 130 تن (در هر ذوب) وجود دارد. در این کارگاه انواع فولادهای ساختمانی و صنعتی تولید می شود [10].

---

[9] Pig Iron

[10] LD



شکل 2-1: روش‌های تولید فولاد [11]

امروزه در دنیا از روش کوره بلند برای واحدهایی با تناژهای تولید بالا و از واحدهای احیاء مستقیم برای واحدهای کوچک استفاده می شود. در انتخاب روش‌های تولید فولاد برای یک کشور، معمولاً کشورهایی که دارای منابع غنی ذغال سنگ هستند، روش کوره بلند را انتخاب می کنند و کشورهایی که دارای منابع گاز می باشند بیشتر به سمت روش احیاء مستقیم متمایل هستند. البته نوع معادن سنگ آهن و سطح تکنولوژی کشور نیز مهم است. مثلاً کشوری که دارای تکنولوژی بالایی در غنی سازی سنگ آهن است می تواند از معادن فقیرتر نیز بصورت اقتصادی بهره برداری نماید. هم اکنون 63% از فولاد دنیا به روش کوره بلند تولید می شود [10].

2-2 پسماندهای صنعت فولاد

مواد جامد وپسماندهای های مایع تولید شده در کارخانه های فولاد درجدول 2-1 نشان داده شده است.

ترکیب این مواد به طور گسترده‌ای متفاوت و وابسته به نوع منبع تولید است اما معمولا شامل برخی از منابع مفید مانند آهن، کربن، کلسیم، روی، سرب، و غیره است. که می توان بازیافت و از آن استفاده مجدد کرد. علاوه بر این، برخی ازسرباره‌ها و لجن‌ها حاوی مقدار قابل توجهی از فلزات سنگین هستند و انتشار آنها در سطح زمین ممکن است باعث برخی ازمشکلات زیست محیطی شود [11].

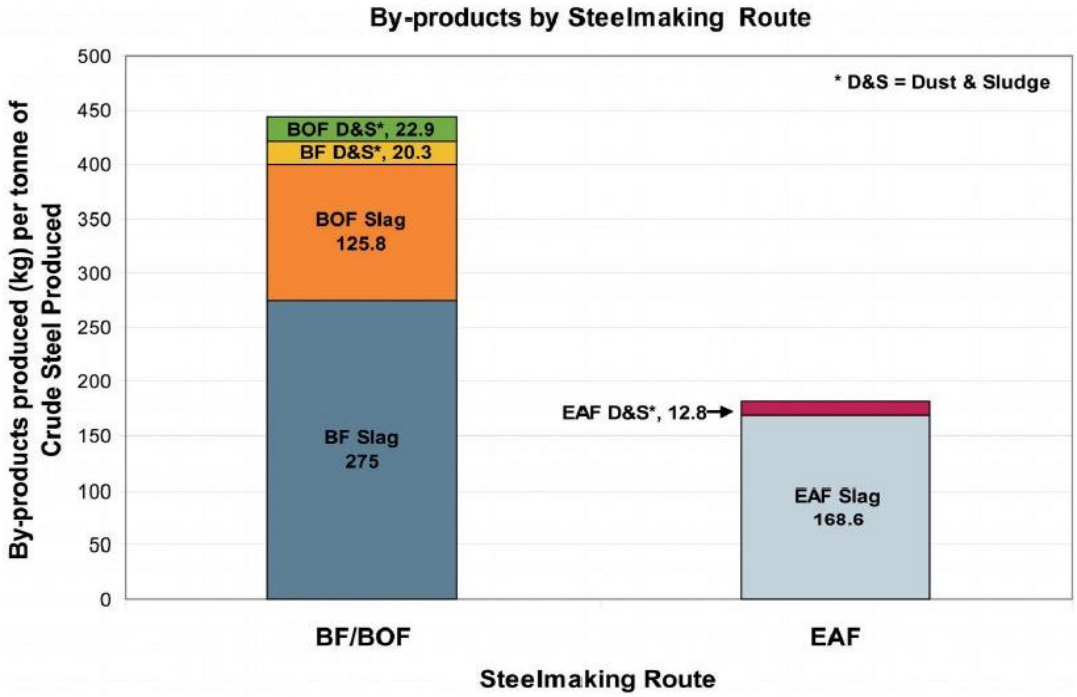
غبارها از مهمترین محصولات فرعی عملیات فولاد سازی هستند. تقریباً 2%-1 از قراضه ورودی به کوره ذوب، وارد گازهای خروجی می‌شود و سپس به شکل غبار در می‌آید. غبارها حاوی گانگ نیز هستند اما در مقایسه با سرباره گانگ آنها بسیار کمتر است[12].

بخش عمده‌ی باطله‌ی تولید شده در حین تولید فولاد مربوط به کوره بلند، کوره پایه اکسیژن و کوره قوس الکتریکی است، که میزان تولید سرباره کوره بلند نسبت به سایر باطله‌ها بیشتر است [11].

جدول 2-1: پسماند جامد و مایع تولید شده در صنعت فولاد [11]

پسماند جامد یا مایع	منبع تشکیل
پسماند ذغال ککک	کوره ذغال
نرمه ککک	کوره ذغال
غبار و لجن ککک	کوره ذغال
سرباره کوره بلند	کوره بلند
غبار و لجن کوره بلند	کوره بلند
لجن کارخانه زینتر	واحد زینتر
سرباره کنورتور	واحد تولید فولاد
غبار و لجن کنورتور	واحد تولید فولاد
سرباره کوره قوس الکتریکی	واحد تولید فولاد
غبار و لجن کوره قوس الکتریکی	واحد تولید فولاد
لجن کاربید	واحد استیلن
ضایعات ریخته گری	واحد ریخته گری
لجن ریخته گری	واحد ن ریخته گری
لجن و ضایعات	واحد تصفیه آب
خاکستر بادی	واحد تولید برق

شکل 2-2 باطله‌های حاصل از تولید فولاد را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل سرباره‌ی کوره بلند بخش اعظم باطله را به خود اختصاص داده است و بعد از آن سرباره‌ی کوره‌ی قوس الکتریکی و سرباره‌ی کنورتور قرار دارند.



شکل 2-2: باطله‌ی تولید شده در حین تولید فولاد به روش‌های مختلف [11]