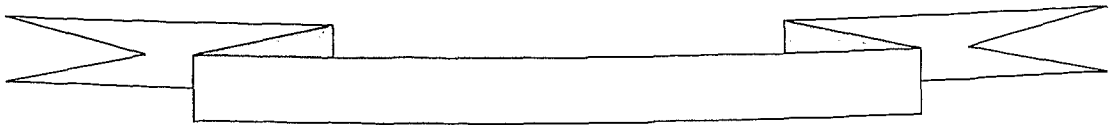
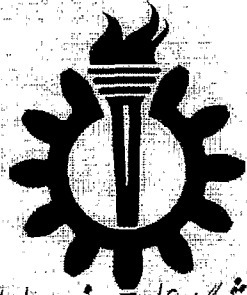


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



۱۳۸۲ / ۵ / ۲۷

وزارت اطلاعات و آمار علمی ایران
تیم چاپ مرکزی



دانشگاه علم و صنعت ایران

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی

استحصال و انادایوم از سرباره کنورتور فولاد سازی ذوب آهن اصفهان

سید امیر حسین امامی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته

مهندسی مواد - استخراج فلزات

اساتید راهنما:

دکتر محمد شیخ شاب بافقی

دکتر محمد رضا ابوطالبی

دی ماه ۱۳۸۱

۵۸۵۲۰

تقدیم

به آنکه همه وجودم از اوست ...

مادرم

چکیده

این تحقیق به بررسی عوامل مؤثر بر استخراج وانادیوم از سرباره کنورتور فولادسازی با استفاده از روش تشویه نمکی- لیچینگ آبی پرداخته است. برای این منظور سرباره پودر شده به همراه کربنات سدیم، گندله شده، پس از تشویه نمکی در شرایط معین، مورد عملیات لیچینگ آبی قرار می‌گیرد. میزان وانادیوم حل شده در آب که به روش اسپکتروفوتومتری مشخص می‌شود، معیار میزان بازدهی عملیات تشویه می‌باشد. نتایج حاکی از حدود ۸۵ درصد بازدهی در شرایط بهینه می‌باشد. این شرایط بهینه عبارتند از دمای 850°C ، زمان ۶۰ دقیقه، نسبت نمک به سرباره ۰/۵، دانه بندی $246\ \mu\text{m}$ ، اتمسفر هوای ساکن و سرد کردن محصولات تشویه در هوا.

همچنین این آزمایش‌ها و نیز آنالیزهای ساختارشناسی روی سرباره خام و سرباره تشویه شده، نشان‌دهنده آن است که وانادیوم در سرباره خام به صورت پنج ظرفیتی موجود است. بنابراین در صورت استفاده از کربنات سدیم برای تشویه نمکی، احتیاجی به محیط اکسیدان نمی‌باشد. آنالیزهای ساختارشناسی همچنین حاکی از آن است که وانادیوم در سرباره همراه عنصر کلسیم می‌باشد. بنابراین با توجه به حضور اکسید سیلیسیم در سرباره، چنانچه محصولات تشویه نمکی به سرعت سرد شوند، یک فاز شیشه‌ای به وجود می‌آید که (احتمالاً) با گرفتار کردن ترکیبات وانادیوم در ساختار خود، بازده تشویه را به شدت کاهش می‌دهند.

تشکر و قدردانی

در اینجا لازم می‌دانم مراتب سپاس و تشکر خود را ابراز دارم،

از جناب آقای دکتر بافقی که در تمام مراحل انجام این پروژه، همکاری و راهنمایی‌های پدرانۀ ایشان روشنگر راه من بوده است.

از جناب آقای دکتر ابوطالبی که به رغم دوری از وطن، راهنمایی و مساعدت‌های ارزنده ایشان شامل حال اینجانب بوده است.

از اساتید ممتحن جناب آقای دکتر وحدتی خاکی و جناب آقای دکتر علمدار کشاورزی از جناب آقای مهندس افشار مقدم که به حق جای خالی آقای دکتر ابوطالبی برای بنده پر نمودند. از جناب آقای مهرجو که مسلماً انجام این پروژه بدون کمک‌های دلسوزانۀ ایشان مشکل یا ناممکن بود.

از جناب مهندس شایان، مهندس پناهی، مهندس عادل، مهندس ملک محمدی، مهندس صالح‌پور، آقای مسیحیان‌پور و آقای کریمی که در روند انجام پروژه از کمک آنان بهره‌مند گشته‌ام.

و سرانجام از خانواده محترم و عزیزم که پشتیبان روحی من در تمام مراحل زندگی بوده‌اند.

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
ت	تقدیم
ث	چکیده
ج	تشکر و قدردانی
ح	فهرست مطالب
ز	فهرست شکل‌ها
ص	فهرست جداول
۱	مقدمه
۴	فصل اول: مروری بر منابع
۵	۱-۱ خواص فیزیکی و شیمیایی وانادیوم
۶	۲-۱ ترکیبات وانادیوم
۷	۱-۲-۱ اکسیدهای وانادیوم
۷	۱-۱-۲-۱ پنتوکسید وانادیوم (V_2O_5)
۸	۲-۱-۲-۱ دی‌اکسید وانادیوم (V_2O_4)
۸	۳-۱-۲-۱ تری‌اکسید وانادیوم (V_2O_3)
۸	۴-۱-۲-۱ اکسید وانادیوم (VO)
۸	۲-۲-۱ وانادات‌ها
۹	۳-۲-۱ هالیدها واکسی هالیدها
۹	۴-۲-۱ سولفات‌های وانادیوم

- ۱۰ ۳-۱ کاربردهای وانادیوم و ترکیبات آن
- ۱۳ ۴-۱ کانه‌ها و منابع وانادیوم‌دار
- ۱۳ ۱-۴-۱ کانی‌های وانادیوم
- ۱۵ ۲-۴-۱ منابع ثانویه وانادیوم
- ۱۵ ۱-۲-۴-۱ زواید و خاکستر سوخت‌های فسیلی
- ۱۵ ۱-۲-۴-۱ زواید و خاکستر سوخت‌های فسیلی
- ۱۶ ۳-۲-۴-۱ پسماندهای صنعتی حاصل از فرآوری بوکسیت
- ۱۷ ۴-۲-۴-۱ سرباره کنورتور فولاد سازی
- ۱۸ ۳-۴-۱ ذخایر وانادیوم در ایران
- ۲۱ ۵-۱ متالورژی استخراجی وانادیوم
- ۲۲ ۱-۵-۱ اصول استخراج وانادیوم از منابع وانادیوم‌دار
- ۲۲ ۱-۱-۵-۱ روشهای پیرو - هیدرومتالورژیکی
- ۲۲ الف (تشویه نمکی
- ۲۲ الف - ۱) ترمودینامیک تشویه نمکی
- ۳۴ الف - ۲) سینتیک تشویه نمکی
- ۳۵ الف - ۳) اثر برخی عوامل دیگر
- ۳۸ ب (لیچینگ کانه‌های تشویه شده
- ۳۹ ب - ۱) ترمودینامیک لیچینگ
- ۳۹ ب - ۲) سینتیک لیچینگ
- ۴۱ ج (بازیابی وانادیوم از محلول حاصل از لیچینگ
- ۴۴ د (تکلیس (تجزیه گرمایی) رسوب
- ۴۴ ۲-۱-۵-۱ روش‌های هیدرومتالورژیکی
- ۴۵ الف (لیچینگ اسیدی
- ۴۵ ب (لیچینگ بازی

- ۴۶ ۲-۵-۱ استخراج و انادیوم از کانه‌های آهن و تیتانومگنتیت
- ۴۶ ۱-۲-۵-۱ سنگ معدن‌های آهن تیتانیوم‌دار
- ۴۶ ۲-۲-۵-۱ تشویه نمکی
- ۴۹ ۳-۲-۵-۱ تولید سرباره و انادیوم‌دار
- ۴۹ الف (پرعیارسازی به روش مغناطیسی
- ۴۹ ب (تولید آهن خام و انادیوم‌دار
- ۵۰ ج (جداسازی و انادیوم از آهن خام
- ۵۱ د (عملیات شیمیایی روی سرباره و انادیوم‌دار
- ۵۲ ۳-۵-۱ تولید و انادیوم از سایر منابع و انادیوم‌دار
- ۵۴ ۱-۳-۵-۱ بازیابی و انادیوم از سرباره کنورتور
- ۵۵ الف (استفاده از تشویه سولفات‌کننده
- ۶۱ ب (استفاده از تشویه نمکی
- ۶۷ فصل دوم: روش تحقیق
- ۶۸ ۱-۲ وسایل و مواد مورد استفاده در آزمایش‌ها
- ۶۸ ۱-۱-۲ مواد مورد استفاده
- ۶۹ ۲-۱-۲ وسایل و تجهیزات مورد استفاده
- ۷۰ ۲-۲ روش انجام آزمایش‌ها
- ۷۰ ۱-۲-۲ بررسی برخی عوامل مؤثر بر فرآیند تشویه نمکی
- ۷۲ ۲-۲-۲ ساختار شناسی

۷۴	فصل سوم: نتایج
۷۵	۱-۳ بررسی عوامل مؤثر بر بازده تشویه نمکی
۷۵	۱-۱-۳ انتخاب نمک مناسب
۷۵	۲-۱-۳ تعیین دمای بهینه تشویه
۷۷	۳-۱-۳ تعیین زمان بهینه تشویه
۷۷	۴-۱-۳ تعیین نسبت بهینه نمک به سرباره
۸۰	۵-۱-۳ تاثیر چگونگی سردکردن محصولات تشویه
۸۱	۶-۱-۳ تاثیر اندازه دانه ذرات سرباره
۸۱	۷-۱-۳ تاثیر اتمسفر تشویه
۸۳	۲-۳ ساختار شناسی
۸۳	۱-۲-۳ بررسی ساختاری سرباره کنورتور
۸۳	۱-۱-۲-۳ آنالیز عنصری به روش XRF
۸۳	۲-۱-۲-۳ بررسی میکروسکوپی سرباره با SEM
۸۸	۳-۱-۲-۳ بررسی فازی سرباره به روش XRD
۸۸	۴-۱-۲-۳ بررسی مغناطیسی سرباره کنورتور
۸۸	۲-۲-۳ بررسی ساختاری سرباره تشویه شده
۸۸	۱-۲-۲-۳ بررسی میکروسکوپی با SEM
۸۹	۲-۲-۲-۳ بررسی فازی سرباره تشویه شده با XRD
۹۶	فصل چهارم: تحلیل و نتیجه گیری
۹۷	۱-۴ تحلیل نتایج
۹۷	۱-۱-۴ انتخاب نمک مناسب
۹۸	۲-۱-۴ دمای بهینه تشویه
۱۰۰	۳-۱-۴ زمان بهینه تشویه
۱۰۱	۴-۱-۴ نسبت بهینه نمک به سرباره

۱۰۱	۵-۱-۴ چگونگی سرد کردن محصولات تشویه
۱۰۲	۶-۱-۴ تاثیر دانه بندی
۱۰۲	۷-۱-۴ تاثیر اتمسفر تشویه
۱۰۳	۸-۱-۴ ساختار شناسی
۱۰۵	۲-۴ نتیجه گیری
۱۰۶	پیشنهادات
۱۰۷	پیوست یک: اثرات زیست محیطی وانادیوم
۱۱۰	پیوست دو: چگونگی محاسبه بازده تشویه
۱۱۲	پیوست سه: کارت کریستالوگرافی فازهای موجود در الگوهای پراش
۱۲۰	مراجع

فهرست شکل‌ها

<u>صفحه</u>	<u>شکل</u>
۷	شکل ۱-۱ سیستم وانادیوم - اکسیژن
۲۱	شکل ۲-۱ روشهای عمده استخراج وانادیوم از منابع آن
۲۵	شکل ۳-۱ انرژی آزاد واکنش اکسیدهای مختلف با NaCl و Na ₂ CO ₃ بر حسب دما
۲۶	شکل ۴-۱ نمودار الینگهام برای برخی وانادات ها ، سیلیکات ها و آلومینات ها
۲۷	شکل ۵-۱ تاثیر دمای تشویه بر بازده استخراج
۲۸	شکل ۶-۲ تاثیر دمای تشویه بر میزان استخراج SiO ₂ , Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ از کنسانتره سنگ آهن تیتانیوم‌دار و سربراره حاصل از ذوب کردن آن
۲۹	شکل ۷-۱ تاثیر PCl ₂ بر امکانپذیری ترمودینامیکی تشکیل متاوانادات سدیم
۲۹	شکل ۸-۱ تاثیر PCl ₂ بر امکانپذیری ترمودینامیکی تشکیل دو وانادات مختلف سدیم
۳۰	شکل ۹-۱ تاثیر فشار جزئی اکسیژن بر حالت اکسایش وانادیوم در مذاب خالص VO _x
۳۱	شکل ۱۰-۱ حالت اکسایش وانادیوم در مذاب های Na ₂ O - VO _x
۳۱	شکل ۱۱-۱ حالت اکسایش وانادیوم در مذاب های CaO - SiO ₂ - VO _x به صورت تابعی از فشار اکسیژن
۳۲	شکل ۱۲-۱ حالت اکسایش وانادیوم در مذاب های CaO - SiO ₂ - VO _x به صورت تابعی از بازیسته در دو فشار اکسیژن مختلف
۳۲	شکل ۱۳-۱ تابعیت میزان انحراف S در مذاب های CaO - SiO ₂ - VO _x از فشار اکسیژن
۳۳	شکل ۱۴-۱ تاثیر غلظت کربنات سدیم بر استخراج SiO ₂ , Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ از کنسانتره سنگ آهن تیتانیوم‌دار و از سربراره حاصل از ذوب کردن آن
۳۵	شکل ۱۵-۱ تاثیر زمان تشویه بر استخراج SiO ₂ و Cr ₂ O ₃ و Al ₂ O ₃ و V ₂ O ₅ از کنسانتره سنگ آهن تیتانیوم‌دار و از سربراره حاصل از ذوب کردن آن
۳۵	شکل ۱۶-۱ تاثیر اندازه ذرات کنسانتره سنگ آهن تیتانیوم‌دار و سربراره حاصل از

- ۳۶ ذوب کردن آن بر استخراج SiO_2 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , V_2O_5 شکل ۱-۱۷ تاثیر زمان تشویه بر استخراج وانادیوم برای تشویه نمکی مخلوط‌های مختلف
- ۳۷ کلسیت - کوارتز - V_2O_5
- ۴۰ شکل ۱۸-۱ نمودار Eh-pH برای سیستم وانادیوم-سدیم-آب در 298K
- شکل ۱۹-۱ تاثیر زمان لیچینگ کنسانتره سنگ آهن تیتانیوم دار و سرباره حاصل از
- ۴۲ ذوب کردن آن بعد از تشویه بر غلظت SiO_2 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , V_2O_5 .
- شکل ۲۰-۱ اثر نسبت وزنی مایع/جامد در سوپانسیون لیچینگ بر غلظت
- ۴۲ SiO_2 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , V_2O_5 برای کنسانتره و سرباره حاصل از ذوب کردن آن
- ۵۳ شکل ۲۱-۱ طرح نمادین عملیات بر روی سرباره‌های وانادیوم دار
- شکل ۲۲-۱ روند استخراج وانادیوم از سرباره کنورتور به روش
- ۵۶ تشویه سولفات کننده و لیچینگ اسیدی
- ۵۹ شکل ۲۳-۱ اثر عوامل مختلف بر میزان استخراج وانادیوم در روش تشویه سولفات کننده
- ۶۴ شکل ۲۴-۱ روش بازیابی V_2O_5 از سرباره کنورتور ذوب آهن اصفهان
- شکل ۲۵-۱ تاثیر غلظت کمک ذوب‌ها، دانه بندی، نوع بوته و دمای تشویه
- ۶۵ بر روی بازیابی V_2O_5 از سرباره
- ۶۶ شکل ۲۶-۱ تاثیر دمای لیچینگ روی بازیابی V_2O_5 از سرباره
- ۷۶ شکل ۱-۳ بازده تشویه بر حسب تغییرات ترکیب نمک تشویه کننده
- شکل ۲-۳ بازده تشویه بر حسب تغییرات دمای تشویه
- ۷۷ شکل ۳-۳ بازده تشویه بر حسب زمان در دماهای مختلف
- ۷۸ شکل ۴-۳ بازده تشویه بر حسب نسبت نمک به سرباره در دو زمان مختلف
- ۷۹ شکل ۵-۳ بازده تشویه در روش‌های مختلف سرد کردن محصولات تشویه
- ۸۱ شکل ۶-۳ بازده تشویه در اندازه دانه‌های مختلف سرباره
- ۸۲ شکل ۷-۳ بازده تشویه در اتمسفرهای مختلف تشویه
- ۸۳ شکل ۸-۳ تصویر فازی از سرباره کنورتور، 2000X
- ۸۴

- شکل ۳-۹ نقشه توزیع عنصر کلسیم در سرباره، 2000X
- شکل ۳-۱۰ نقشه توزیع عنصر سیلیسیم در سرباره، 2000X
- شکل ۳-۱۱ نقشه توزیع عنصر آهن در سرباره، 2000X
- شکل ۳-۱۲ نقشه توزیع عنصر منگنز در سرباره، 2000X
- شکل ۳-۱۳ نقشه توزیع عنصر وانادیوم در سرباره، 2000X
- شکل ۳-۱۴ نقشه توزیع عنصر فسفر در سرباره، 2000X
- شکل ۳-۱۴ الگوی پراش اشعه ایکس برای سرباره کنورتور
- شکل ۳-۱۶ تصویر فازی از سرباره تشویه شده، 2000X
- شکل ۳-۱۷ نقشه توزیع عنصر کلسیم در سرباره تشویه شده، 2000X
- شکل ۳-۱۸ نقشه توزیع عنصر سیلیسیم در سرباره تشویه شده، 2000X
- شکل ۳-۱۹ نقشه توزیع عنصر سدیم در سرباره تشویه شده، 2000X
- شکل ۳-۲۰ نقشه توزیع عنصر آهن در سرباره تشویه شده، 2000X
- شکل ۳-۲۱ نقشه توزیع عنصر منگنز در سرباره تشویه شده، 2000X
- شکل ۳-۲۲ نقشه توزیع عنصر وانادیوم در سرباره تشویه شده، 2000X
- شکل ۳-۲۳ الگوی پراش اشعه ایکس برای سرباره تشویه شده
- شکل ۴-۱ نمودار الینگهام- ریچاردسون
- شکل دو - ۱ منحنی کالیبراسیون اسپکتروفوتومتری

فهرست جداول

<u>صفحه</u>	<u>جدول</u>
۶	جدول ۱-۱ برخی خواص مهم فیزیکی و مکانیکی وانادیوم
۱۰	جدول ۲-۱ خواص فیزیکی برخی ترکیبات وانادیوم
۱۴	جدول ۳-۱ کانی های مهم وانادیوم
۱۸	جدول ۴-۱ مقایسه ترکیب سرباره کنورتور در چند کشور
۱۹	جدول ۵-۱ منابع ثانویه وانادیوم
۱۹	جدول ۶-۱ ترکیب شیمیایی کنسانتره های ایلمنیت و تیتانومگنتیت کهنوج
۲۰	جدول ۷-۱ درصد ترکیب شیمیایی سنگ معدن چغارت
۲۰	جدول ۸-۱ درصد ترکیب شیمیایی سنگ معدن سه چاهون
۲۰	جدول ۱۳-۱ درصد ترکیب شیمیایی سنگ معدن چاه گز
۷۶	جدول ۱-۳ نتایج حاصل از تشویه نمکی با مخلوطهایی از دو نمک Na_2CO_3 و Na_2SO_4
۷۶	جدول ۲-۳ نتایج حاصل از آزمایش تعیین دمای بهینه تشویه
۷۸	جدول ۳-۳ نتایج آزمایش تعیین زمان بهینه تشویه
۷۹	جدول ۴-۳ نتایج بررسی نسبت بهینه نمک به سرباره
۸۰	جدول ۵-۳ نتایج آزمایش چگونگی سرد شدن محصولات تشویه
۸۲	جدول ۶-۳ نتایج آزمایش بررسی تاثیر اندازه دانه ذرات سرباره
۸۳	جدول ۷-۳ نتایج آزمایش تاثیر اتمسفر تشویه
۱۰۷	جدول یک - ۱ مروری بر صنایع مرتبط با وانادیوم
۱۰۸	جدول الف - ۲ برخی اثرات مخرب ترکیبات وانادیوم بر انسان

مقدمه

وانادیوم برای اولین بار در سال ۱۸۰۱ میلادی به وسیلهٔ منول دل ریو^۱، پروفیسور کانی شناسی مکزیکی در کانهٔ وانادات سرب سنگ معدن سرب زیماپن^۲ مکزیک کشف شد و به دلیل قرمز بودن کانه‌های عنصر جدید، اریترونیوم^۳ نام نهاده شد. البته او پس از مدتی تغییر عقیده داد و اعلام کرد که کانهٔ مورد نظر در واقع کرومات سرب بوده است. در سال ۱۸۳۱ سفستروم^۴ محقق سوئدی، یک جزء غیر عادی در سرباره‌های کنورتور کانهٔ آهن سمالند^۵ کشف کرد و آن را وانادیس^۶ نامید. پس از مدت کوتاهی وهلر^۷ شیمیدان آلمانی به همراه برزیلیوس^۸ نشان دادند که وانادیوم همان اریترونیوم است. همچنین برزیلیوس موفق به تهیهٔ نیتريد وانادیوم شد. در سال‌های ۱۸۶۹ - ۱۸۶۷، رسکو^۹ محقق انگلیسی توانست برخی ترکیبات وانادیوم مانند $VOCl$ ، $VOCl_2$ ، $VOCl_3$ ، VO ، V_2O_3 ، VO_2 ، V_2O_5 را شناسایی کند. او سپس توانست مقداری وانادیوم پودری را از طریق احیای کلرید وانادیم با هیدروژن تولید کند. ریچ و ماردن^{۱۰} نخستین بار وانادیوم فلزی نرم را به وسیلهٔ احیای پتوکسید وانادیوم با فلز کلسیوم به دست آوردند [۱]. اولین کاربرد وانادیوم در سال ۱۹۰۳ در انگلستان به صورت تولید ۱۸ تن فولاد آلیاژ شده با وانادیوم بود. در سال ۱۹۰۵ هنری فورد^{۱۱} از فولاد وانادیوم دار در سازهٔ خودرو استفاده کرد. امروزه وانادیوم یک عنصر آلیاژی مهم در فولاد و آلیاژهای تیتانیوم می‌باشد و ترکیبات آن برای بسیاری از واکنش‌های شیمیایی نقش کاتالیزور را ایفاء می‌کند.

^۱ Manuel Del Rio

^۲ Zimapan

^۳ Erythroniom

^۴ Sefstrom

^۵ Smaland

^۶ Vanadis

^۷ Wohler

^۸ Berzelius

^۹ Roscoe

^{۱۰} Rich and Marden

^{۱۱} Henry Ford