

رسالة محمد



دانشگاه مهندسی

پایان نامه کارشناسی ارشد

گروه مهندسی مواد و متالورژی

**اثر نوع و میزان ناخالصیهای موجود در گندله‌های اکسیدی آهن بر احیاپذیری آن
توسط مواد فرار زغال سنگ در فرایندهای احیای مستقیم**

نگارنده:

حسین آزاد جابلو

استاد راهنما:

دکتر جلیل وحدتی خاکی

استاد مشاور:

دکتر احد ضابط

بهمن ماه ۱۳۹۲

سکرو قدردانی

در ابتدا از استاد لراثة جناب آقای دلشرو حدی و جناب دلشرو ضابط اعضای هیئت علمی دانشگاه

فردوسی مشهد، بابت راهنمایی‌های ارزتمندتان کمال تشکر و قدردانی را دارم.

پسین بر خود می‌دانم از راهنمایی‌ها و کمک‌های آقایان فریدونی و مهندس یآوری که مراد ان امریاری

لرذد سکرو قدردانی بنایم.

چکیده

در این پروژه اثر چهار ناخالصی CaO ، MgO ، SiO_2 و Al_2O_3 بر فرایند احیای گندله‌های هماتیتی آهن توسط مواد فرار زغال سنگ بررسی شد. مطالعات سینتیکی و متالوگرافی سطح گندله‌ها قبل و بعد از احیا و نیز آنالیز XRD از گندله‌ها قبل و بعد از احیا انجام شد. داده‌های بدست آمده از احیای نمونه‌ها نشان داد که احیای گندله‌ها از مکانیزم واکنش فصل مشترکی پیروی می‌کند. اکسید منیزیم در میزان یک درصد وزنی در شرایط احیا موجب افزایش نرخ و میزان احیا در نمونه‌ها شد، که دلیل آن ناشی از بی‌نظمی و اعوجاج در شبکه کریستالی هماتیت می‌باشد و نیز تشکیل فاز مگنزیوفریت در این نمونه‌ها نیز موجب کاهش نرخ و میزان احیا در درصدهای ۰/۵ و ۳ شد. اکسید کلسیم در این پروژه نشان داده شد که موجب کاهش نرخ و میزان احیا در نمونه‌ها می‌شود که تشکیل فازهای کلسیم فریت‌ها از دلایل این موضوع می‌باشد. افزودن آلومینا در یک درصد وزنی موجب بهبود شرایط احیا در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد می‌شود. در دماهای پایین بدلیل تشکیل هرساینیت که سطح وستیت را می‌پوشاند نرخ و میزان احیای نمونه‌های حاوی آلومینا کمتر از نمونه بدون افزودنی می‌باشد. نرخ و میزان احیا با افزودن سیلیس کاهش می‌یابد که علت آنرا می‌توان به تشکیل فاز بسیار پایدار فایالیت در حین احیا نسبت داد.

کلمات کلیدی: گندله هماتیتی، ناخالصی، مواد فرار، زغال سنگ، سینتیک شیمیایی

فهرست مطالب

چکیده..... ii

فصل اول

مقدمه..... ۱

فصل دوم

مروری بر منابع مطالعاتی..... ۸

۲-۱- گندله های اکسیدی آهن..... ۹

۲-۱-۱- احیای گندله..... ۱۴

۲-۲- اثر نوع و میزان افزودنی ها بر احیاپذیری در فرایندهای احیا..... ۱۷

۲-۳- عوامل احیا کننده اکسیدهای آهن..... ۲۶

۲-۳-۱- احیاء با گاز CO..... ۲۷

۲-۳-۲- احیاء با گاز H_2 ۲۸

۲-۴- زغال سنگ..... ۳۱

۲-۴-۱- اجزای زغال سنگ..... ۳۱

۲-۴-۲- مواد فرار زغال و نقش آن در احیای اکسیدهای آهن..... ۳۳

۲-۵- بررسی سینتیک احیای مستقیم..... ۳۵

۲-۵-۱- مکانیسم های کنترل سرعت در فرایند احیا توسط مواد فرار زغال سنگ..... ۳۵

فصل سوم

مواد و روش آزمایش..... ۴۳

۳-۱- مواد آزمایش.....	۴۴
۳-۱-۱- اکسید آهن.....	۴۴
۳-۱-۲- زغال سنگ.....	۴۴
۳-۱-۳- اکسید آلومینیم.....	۴۵
۳-۱-۴- ناخالصیهای مورد استفاده.....	۴۵
۳-۲- روش ساخت و آماده سازی گندله.....	۴۶
۳-۳- احیای چندلایه.....	۴۷
۳-۴- محاسبه درصد احیا.....	۴۹

فصل چهارم

نتایج و بحث.....	۵۱
۴-۱- بررسی فرایند احیای نمونه های بدون افزودنی در دماهای گوناگون.....	۵۲
۴-۲- اثر افزودن اکسید منیزیم (MgO) بر احیای هماتیت خالص توسط مواد فرار زغال.....	۶۱
۴-۳- اثر افزودن اکسید کلسیم (CaO) بر احیای هماتیت توسط مواد فرار زغال.....	۷۱
۴-۴- اثر افزودن اکسید آلومینیوم (Al_2O_3) بر احیای هماتیت توسط مواد فرار زغال.....	۸۱
۴-۵- اثر افزودن اکسید سیلیسیم (SiO_2) بر احیای هماتیت توسط مواد فرار زغال.....	۹۱

فصل پنجم

نتیجه گیری و پیشنهادات.....	۱۰۱
۵-۱- نتیجه گیری.....	۱۰۲
۵-۲- پیشنهادات.....	۱۰۴

فصل ششم

منابع.....	۱۰۵
------------	-----

فهرست جداول

- جدول ۱-۱: ترکیب شیمیایی زغال مطلوب برای استفاده در فرایند های ذوب احیایی ۴
- جدول ۱-۲: مواد معدنی معمولی موجود در زغال سنگها ۳۲
- جدول ۲-۲: مکانیسم های احتمالی کنترل کننده سرعت در فرایند احیا ۴۴
- جدول ۱-۳: ترکیب شیمیایی و اندازه دانه پودر هماتیت بنا به گزارش شرکت شارلو اسپانیا..... ۴۴
- جدول ۲-۳: اندازه دانه و آنالیز تقریبی زغال سنگ..... ۴۴
- جدول ۳-۳: ترکیب MgO مورد استفاده بنا به گزارش شرکت JHD ۴۵
- جدول ۳-۴: ترکیب SiO₂ بنا به گزارش شرکت JHD ۴۵
- جدول ۳-۵: ترکیب CaO بنا به گزارش شرکت JHD ۴۵
- جدول ۳-۶: ترکیب Al₂O₃ بنا به گزارش شرکت JHD ۴۶
- جدول ۳-۷: ترکیبات بنتونیت مورد استفاده بنا به گزارش شرکت گل گهر..... ۴۶
- جدول ۳-۸: در صدهای مختلف افزودنیها..... ۴۶
- جدول ۴-۱: جدول مقادیر X بر حسب دما و زمان برای گندله های بدون افزودنی..... ۵۸
- جدول ۴-۲: جدول مقادیر X بر حسب زمان برای گندله های حاوی مقادیر مختلف MgO در دمای ۷۰۰..... ۶۷
- جدول ۴-۳: جدول مقادیر X بر حسب زمان برای گندله های حاوی مقادیر مختلف MgO در دمای ۸۰۰..... ۶۷
- جدول ۴-۴: جدول مقادیر X بر حسب زمان برای گندله های حاوی مقادیر مختلف MgO در دمای ۹۰۰..... ۶۸
- جدول ۴-۵: مقادیر انرژی اکتیواسیون ظاهری نمونه های حاوی MgO و بدون افزودنی..... ۷۰
- جدول ۴-۶: جدول مقادیر X بر حسب زمان برای گندله های حاوی مقادیر مختلف CaO در دمای ۷۰۰..... ۷۷
- جدول ۴-۷: جدول مقادیر X بر حسب دما و زمان برای گندله های حاوی مقادیر مختلف CaO در دمای ۸۰۰..... ۷۷
- جدول ۴-۸: جدول مقادیر X بر حسب دما و زمان برای گندله های حاوی مقادیر مختلف CaO در دمای ۹۰۰..... ۷۸

- جدول ۴-۹: مقادیر انرژی اکتیواسیون ظاهری احیای هماتیت حاوی ناخالصی CaO ۸۰
- جدول ۴-۱۰: جدول مقادیر X بر حسب زمان برای گندله‌های حاوی مقادیر مختلف Al_2O_3 در دمای ۷۰۰ ۸۷
- جدول ۴-۱۱: جدول مقادیر X بر حسب زمان برای گندله‌های حاوی مقادیر مختلف Al_2O_3 در دمای ۸۰۰ ۸۷
- جدول ۴-۱۲: جدول مقادیر X بر حسب زمان برای گندله‌های حاوی مقادیر مختلف Al_2O_3 در دمای ۹۰۰ ۸۸
- جدول ۴-۱۳: مقادیر انرژی فعالسازی نمونه‌های حاوی آلومینا ۹۰
- جدول ۴-۱۴: جدول مقادیر X بر حسب زمان برای گندله‌های حاوی مقادیر مختلف SiO_2 در دمای ۷۰۰ ۹۷
- جدول ۴-۱۵: جدول مقادیر X بر حسب زمان برای گندله‌های حاوی مقادیر مختلف SiO_2 در دمای ۸۰۰ ۹۷
- جدول ۴-۱۶: جدول مقادیر X بر حسب زمان برای گندله‌های حاوی مقادیر مختلف SiO_2 در دمای ۹۰۰ ۹۸
- جدول ۴-۱۷: مقادیر انرژی اکتیواسیون نمونه‌های حاوی سیلیس ۱۰۰

فهرست اشکال

- ۱-۲: ۱: نمایی از دیسک گندله ساز..... ۱۰
- شکل ۲-۲: مراحل احیای قسمتی از گندله سنگ آهنی متخلخل با گاز احیا کننده..... ۱۴
- شکل ۳-۲: طرح مقطع گندله یا ذره ای هماتیته در روند احیا با هیدروژن به علاوه اکسید کربن، در دمای 1000°C ۱۵
- شکل ۴-۲: طرح تغییرات درصد فازهای هماتیت، مگنتیت، وستیت و آهن در روند احیا..... ۱۶
- شکل ۵-۲: آنالیز تصویری از نمونه‌های بدون MgO و دارای MgO و نیز مقایسه دانسیته تخلخلها در تحقیقات دوارپودی..... ۲۰
- شکل ۶-۲: تاثیر بازبسته گندله‌ها روی احیاپذیری در نمونه‌های دارای MgO و فاقد آن در تحقیقات دوارپودی..... ۲۱
- شکل ۷-۲: نمودارهای احیای هماتیت خالص و آگلومره‌های دارای MgO با CO در $1173-1473$ درجه کلوین حاصل تحقیقات ال‌گیسی..... ۲۲
- شکل ۸-۲: نمودارهای احیای آگلومره‌های FeO حاوی CaO توسط گازهای احیا کننده حاصل تحقیقات وان هو کیم..... ۲۳
- شکل ۹-۲: نمودارهای احیای آگلومره‌های وستیت حاوی سیلیس توسط گازهای احیا کننده حاصل تحقیقات وان هو کیم..... ۲۵
- شکل ۱۰-۲: نمودار تعادلی سیستم آهن-کربن-اکسیژن..... ۲۸
- شکل ۱۱-۲: نمودار تعادلی سیستم آهن-هیدروژن-اکسیژن..... ۲۹
- شکل ۱۲-۲: نمودار تعادلی سیستمهای آهن-کربن-اکسیژن و آهن-هیدروژن-اکسیژن..... ۳۰
- شکل ۱۳-۲: ترکیبات زغال در دماهای مختلف حاصل تحقیقات هاوارد..... ۳۴
- شکل ۱۴-۲: سیستم احیای چندلایه‌ای برای گندله های کامپوزیتی زغال سنگ اکسید آهن..... ۳۵
- شکل ۱۵-۲: انتقال توده‌ای جرم واکنش‌دهنده‌ها و محصولات از یا به سطح گندله..... ۴۱
- شکل ۱۶-۲: انتقال جرم متخلخل محصولات و واکنشگرها از و به لایه متخلخل گندله..... ۴۲
- شکل ۱-۳: شماتیک آماده سازی نمونه در فرایند احیای چندلایه ۴۸
- شکل ۲-۳: شماتیک سیستم مورد استفاده برای احیا و وزن سنجی همزمان..... ۴۹
- شکل ۱-۴: میزان خروج مواد فرار و محصولات ناشی از تجزیه حرارتی زغال سنگ در بوته شاهد..... ۵۲

- شکل ۴-۲: آنالیز XRD نمونه بدون افزودنی قبل از فرایند احیا..... ۵۳
- شکل ۴-۳: اثر دما و زمان بر احیاء هماتیت بدون افزودنی..... ۵۴
- شکل ۴-۴: نمودار XRD نمونه هماتیته بدون افزودنی بعد از احیا در 900°C ۵۵
- شکل ۴-۵: تصویر متالوگرافی سطح گندله بدون افزودنی قبل و بعد از احیا در 900 درجه سانتیگراد..... ۵۶
- شکل ۴-۶: احیا هماتیت در سه دمای 700 ، 800 و 900 بر اساس مدل واکنش فصل مشترکی..... ۵۹
- شکل ۴-۷: احیا هماتیت در سه دمای 700 ، 800 و 900 بر اساس مدل نفوذ گازی..... ۵۹
- شکل ۴-۸: احیا هماتیت در سه دمای 700 ، 800 و 900 بر اساس مدل کنترلی مخلوط..... ۶۰
- شکل ۴-۹: نمودار آرنیوسی برای کل فرایند احیای نمونه های هماتیته بدون افزودنی..... ۶۰
- شکل ۴-۱۰: نمودار XRD از نمونه حاوی 3 درصد وزنی اکسید منیزیم قبل از احیا..... ۶۱
- شکل ۴-۱۱: نتایج تست احیای نمونه های حاوی اکسید منیزیم در دماهای مختلف..... ۶۳
- شکل ۴-۱۲: نمودار XRD نمونه حاوی 1 درصد اکسید منیزیم احیا شده در 900 درجه سانتیگراد..... ۶۵
- شکل ۴-۱۳: تصویر متالوگرافی سطح گندله حاوی 3 ٪ MgO قبل و بعد از احیا در 900 درجه سانتیگراد..... ۶۶
- شکل ۴-۱۴: نمودارهای سینتیکی بر اساس مدل واکنش فصل مشترکی برای نمونه های حاوی مقادیر مختلف MgO..... ۶۹
- شکل ۴-۱۵: نمودار آرنیوسی نمونه های حاوی MgO و بدون افزودنی..... ۷۰
- شکل ۴-۱۶: دیاگرام فازی $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ ۷۱
- شکل ۴-۱۷: آنالیز XRD از نمونه حاوی 7 درصد وزنی اکسید کلسیم را بعد از پخت..... ۷۲
- شکل ۴-۱۸: نتایج احیای هماتیت حاوی CaO در دماهای مختلف..... ۷۳
- شکل ۴-۱۹: آنالیز XRD نمونه حاوی 3 درصد وزنی اکسید کلسیم احیا شده در 900 درجه سانتیگراد..... ۷۵
- شکل ۴-۲۰: تصویر متالوگرافی سطح گندله حاوی 7 ٪ CaO قبل و بعد از احیا در 900 درجه سانتیگراد..... ۷۶
- شکل ۴-۲۱: نمودارهای سینتیکی بر اساس مدل واکنش فصل مشترکی برای نمونه های حاوی مقادیر CaO..... ۷۹
- شکل ۴-۲۲: نمودار آرنیوسی احیای هماتیت حاوی ناخالصی CaO..... ۸۰
- شکل ۴-۲۳: دیاگرام فازی $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ۸۱

- شکل ۴-۲۴: نمودار XRD نمونه حاوی ۳ درصد آلومینا پخته شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد..... ۸۲
- شکل ۴-۲۵: نتایج احیای هماتیت حاوی آلومینا در دماهای مختلف..... ۸۳
- شکل ۴-۲۶: آنالیز XRD نمونه حاوی ۱ درصد وزنی آلومینا احیا شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد..... ۸۵
- شکل ۴-۲۷: تصویر متالوگرافی سطح گندله حاوی ۳٪ آلومینا قبل و بعد از احیا در ۹۰۰ درجه سانتیگراد..... ۸۶
- شکل ۴-۲۸: نمودارهای سینتیکی بر اساس مدل واکنش فصل مشترکی برای نمونه های حاوی مقادیر مختلف Al_2O_3 ۸۹
- شکل ۴-۲۹: نمودار آرنیوسی احیای اکسید آهن حاوی آلومینا..... ۹۰
- شکل ۴-۳۰: دیاگرام فازی $Fe_2O_3-SiO_2$ ۹۱
- شکل ۴-۳۱: آنالیز XRD گندله هماتیته حاوی ۷ درصد سیلیس قبل از احیا..... ۹۲
- شکل ۴-۳۲: نتایج احیای گندله های هماتیته حاوی سیلیس در دماهای مختلف..... ۹۳
- شکل ۴-۳۳: نمودار XRD نمونه حاوی ۵ درصد سیلیس احیا شده در ۹۰۰ درجه سانتیگراد..... ۹۵
- شکل ۴-۳۴: تصویر متالوگرافی سطح گندله حاوی ۷٪ SiO_2 قبل و بعد از احیا در ۹۰۰ درجه سانتیگراد..... ۹۶
- شکل ۴-۳۵: نمودارهای سینتیکی بر اساس مدل واکنش فصل مشترکی برای نمونه های حاوی مقادیر مختلف SiO_2 ۹۹
- شکل ۴-۳۶: نمودار آرنیوسی گندله حاوی سیلیس..... ۱۰۰

فصل اول

مقدمه

آهن پرمصرفترین فلز صنعتی می‌باشد. تولید و مصرف آهن و آلیاژهای آن هر ساله در حال افزایش بوده است. هم‌اکنون بیش از صد روش تولید آهن خام در سطوح آزمایشگاهی، نیمه صنعتی و صنعتی وجود دارد [۱]. که براساس پیشرفت علوم، امکانات محلی کشورها از نظر نوع انرژی، سنگ آهن و عوامل احیاکننده مصرفی در دسترس، میزان تولید آهن، امکانات سرمایه‌گذاری، طراحی راکتورها و غیره ابداع شده‌اند. هدف از انجام کلیه این روشها حذف اکسیژن اکسیدهای آهن و پالایش ناخالصیهای همراه سنگ آهن می‌باشد.

آهن و فولاد به دو روش کلی تولید می‌شود. روش اول از طریق کوره بلند و کنورتور اکسیژن است که روش سنتی نامیده می‌شود. روش دوم از طریق احیای مستقیم و کوره الکتریکی است که بطور کلی روشهای احیای مستقیم نامیده می‌شوند. بجز روش اول و دوم روشهای متعدد دیگری نیز ابداع شده‌اند که از جمله احیای همزمان با ذوب و تولید فولاد در کنورتور اکسیژن را می‌توان نام برد. در روش سنتی کک به عنوان عامل احیا کننده و گرمازا برای احیای اکسیدهای آهن و حذف قسمتی از ناخالصیهای همراه آهن در سنگ آهن بکار می‌رود. در دهه‌های اخیر، بعلت افزایش قیمت کک و بالعکس کاهش قیمت گاز طبیعی در بازارهای بین‌المللی و از طرف دیگر، برتری‌های گازهای حاصل از اکسایش جزئی گاز طبیعی نسبت به گازهای حاصل از زغالهای نامرغوب و کک برای احیا روشهای متعددی برای تولید آهن خام بر اساس کاربرد گاز طبیعی ابداع شده که برخی در سطح صنعتی نیز مورد بهره‌برداری قرار گرفته‌اند.

احیای مستقیم سنگ‌های آهن به روشهایی اطلاق می‌شود که اکسیژن سنگ در درجه حرارت‌های پایینتر از دمای ذوب یا خمیری شدن سنگ یا گندله‌ها بوسیله کربن، گازهای حاصل از زغال یا گازهای تولیدی در اثر اکسایش جزئی گاز طبیعی، حذف می‌شود و تغییر شکل در ظاهر سنگ آهن خرد شده یا گندله در روند احیا بوجود نیاید. امروزه روشهای احیای مستقیم معنای گسترده‌تری یافته و اگر توسط کربن یا گازهای حاصل از زغال یا گاز طبیعی، ذوب یا پالایش آهن خام در حالت پلاσμα انجام شود نیز جزو روشهای احیای مستقیم به شمار می‌آیند.

روشهای احیای مستقیم به دو روش کلی پایه گازی و پایه زغال تقسیم بندی می شوند که روش پایه گازی از گاز طبیعی بعنوان عامل احیا کننده استفاده می کنند. روشهای صنعتی آن میدرکس^۱ و اچوای ال^۲ می باشد که در حال حاضر ۸۳ درصد آهن اسفنجی دنیا را تولید می کنند [۱]. روشهای پایه زغال نیز از زغال سنگ بعنوان عامل احیا کننده استفاده میکنند. با توجه به قیمت بالای گاز طبیعی و منابع آن در برخی کشورها روشهای پایه گازی در این کشورها بصره نبوده و محققان روشهایی را ابداع کردند که از زغالهای کک نشو نیز بعنوان عامل احیا کننده بهره ببرند و بدین ترتیب روشهای پایه زغال نیز رونق یافت.

روشهای پایه زغال بصورت دو دسته انجام می شود: دسته اول فرایند احیای مسقیم که سنگ آهن در دمای کمتر از نقطه ذوب آهن احیا میشود که محصول جامد حاصل به آهن اسفنجی مشهور است. مانند روشهای SL/RN ، Fastmet ، Fastmelt ، Inmetco ، Itmk3 و بستر سیال.

دسته دوم روشهای ذوب احیایی مثل NST ، Redsmelt ، AISI ، DIOS ، Corex ، Romelt و HISmelt هستند که آهن مذاب تولید می کنند.

روشهای پایه زغال توانایی استفاده از زغالهای متعدد را دارا می باشند. ترکیب شیمیایی مطلوب زغال برای استفاده در فرایندهای ذوب احیایی در جدول ۱-۱ آورده شده است.

¹ Midrex

² HYL

جدول ۱-۱: ترکیب شیمیایی زغال مطلوب برای استفاده در فرایند های ذوب احیایی [۱].

	Corex	DIOS	AISI	Hlsmelt	Romelt
مواد فرار (%)	۳۵-۲۵	<	<	۲۵-۵	<
کربن ثابت (%)	۶۵-۵۵	۸۷-۵۸	۶۰>	>	۴۸-۴۲
رطوبت (%)	<	۶-۴	<	<	<
خاکستر (%)	۱۲-۵	۱۳-۴	<	۱۵-۵	<
گوگرد (%)	/ <	/ <	/ <	<	<
اندازه دانه (mm)	۴۰-۸	<	۳۰-۵	۳-	<

روش های پایه زغال مزیت های ویژه ای دارند که از جمله آنها میتوان به سرعت بالای فرایند، تنوع نوع ماده اولیه قابل استفاده، هزینه سرمایه گذاری کم و منبع انرژی ارزان و نیز صدمات زیست محیطی کمتر اشاره کرد. بطوری که در سال ۲۰۰۹ روش های پایه زغال ۲۷ درصد تولید جهانی آهن اسفنجی را بعهده داشته است [۳].

اکسیدهای آهن در انواع مختلف در طبیعت موجود می باشند. اکسید آهن فرو یا وستیت^۳ کمترین مقدار اکسیژن را در بین اکسیدهای آهن دارد. فرمول وستیت به صورت FeO است اما در هیچ دمایی این نسبت یک به یک برای آهن و اکسیژن وجود ندارد و همواره مقدار آهن کمتر از نسبت استوکیومتری است. ساختمان بلوری وستیت از نوع شبکه نمک طعام است. در این ساختمان شبکه اکسیژن کامل ولی شبکه آهن ناقص است.

³ Wustite

نوع دیگر مگنتیت^۴ است. مگنتیت از سنگهای مهم آهن به شمار میرود و در صورت خلوص ۷۲/۳۶ درصد وزنی آهن و ۲۷/۶۴ درصد اکسیژن دارد و پتانسیل اکسیژن آن از وستیت بیشتر است. شبکه بلوری مگنتیت همانند وستیت به صورت مکعب است. فرمول شیمیایی مگنتیت را معمولاً به صورت Fe_3O_4 مینویسند اما چون شبکه آن همانند اسپینل ها ساخته شده است، فرمول صحیح آن باید به صورت $FeO.Fe_2O_3$ نوشته شود. این اکسید حاوی آهنهای دوظرفیتی و سه ظرفیتی است. یک سلول مگنتیت از هشت $FeO.Fe_2O_3$ تشکیل شده است که در مجموع ۳۲ یون اکسیژن، ۸ یون آهن دوظرفیتی، ۱۶ یون آهن سه ظرفیتی، ۳۲ حفره در هشت وجهی ها و ۶۴ حفره در چهاروجهی ها دارد.

درصد اکسیژن مگنتیت از دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد به بالا ثابت نیست و بین ۲۷/۶۴ درصد و ۲۸/۵ درصد وزنی تغییر میکند. منطقه همگن مگنتیت با افزایش دما گسترش می یابد. در شبکه مگنتیت نیز جاهای خالی آهن وجود دارد که میزان آن با تغییر دما و پتانسیل اکسیژن جو تغییر میکند. مگنتیت خاصیت فرومغناطیسی نسبتاً شدید دارد لذا مگنتیت مانند آهن توسط آهنربا جذب میشود. از این خاصیت در کانه آرایی سنگهای آهن مگنتیتی استفاده میشود. جرم مخصوص مگنتیت ۵ گرم بر سانتیمتر مکعب است و این ترکیب در دمای ۵۹۳ درجه سانتیگراد یک تحول آلوتروپیک دارد.

اکسید آهن فریک که آن را هماتیت^۵ می نامند با ۳۰/۰۶ درصد وزنی اکسیژن، حداکثر پتانسیل اکسیژن را دارد. رنگ آن از قرمز تا سیاه تغییر میکند و وزن مخصوص آن بین ۴/۹ تا ۵/۳ گرم بر سانتیمتر مکعب متغیر است. شبکه بلوری هماتیت رومبوهدرال است. یک سلول واحد هماتیت از شش Fe_2O_3 تشکیل میشود. در این شبکه ۱۸ یون اکسیژن به صورت متراکم و ۱۲ یون آهن سه ظرفیتی در دو سوم حفره های هشت وجهی جای دارند. هماتیت در ۶۸۰ و ۷۸۰ درجه سانتیگراد دارای دو تحول آلوتروپیک است. هماتیت در طبیعت میتواند به صورت گوتیت ($Fe_2O_3.H_2O$) و لیمونیت ($Fe_2O_3.3H_2O$) نیز وجود داشته باشد [۴].

⁴ Magnetite

⁵ Hematite

با توجه به شرایط تکنولوژیکی روش‌های پایه زغال مطلوب‌ترین نوع سنگ آهن در این فرایندها هماتیت با عیار ۶۰-۶۵ است. ماده‌ی اولیه بسته به فرایند می‌تواند غبار یا سرباره‌ی کوره‌های فولادسازی و تولید آهن باشد. منابع سنگ آهن کشور در سه استان خراسان، یزد، سمنان و کرمان فراوان است اما برخی منابع هماتیت کشور پتانسیل استفاده در روش‌های فعلی احیای پایه‌زغال را ندارند. در روش‌های فعلی از هماتیت مخلوط با مگنتیت نیز استفاده می‌شود.

منابع عمده‌ی زغال سنگ کشور در سه منطقه‌ی کرمان، البرز و طبس واقع است و ذخایر احتمالی زغال‌سنگ حرارتی ۳۰۰۰ میلیون تن برآورد شده است. امتیاز عمده‌ی به‌کارگیری احیای مستقیم پایه‌زغال در کشور امکان بالقوه‌ی دسترسی به منابع سنگ‌آهن و زغال‌سنگ کک‌نشو در کشور می‌باشد که خوشبختانه در اطراف اغلب معادن سنگ آهن به فاصله‌ی ۲۰۰ کیلومتری منابع زغال سنگ نیز یافت می‌شود.

مطالعات جدید روی احیای مخلوط کامپوزیتی زغال سنگ- آهن، امکان به‌کارگیری مواد فرار را در افزایش میزان احیای اکسیدهای آهن با تامین زمان کافی برای اثر مواد فرار مطرح کرده‌اند. این مساله ایده احیای چندلایه در کوره‌های دورانی را مطرح ساخت. عمده این مطالعات شرایط احیا را شبیه‌سازی کرده و از گازهای هیدروژن و منوکسید کربن استفاده کردند اما به طور مستقیم از زغال استفاده نکرده‌اند. از همین رو مطالعه اثر این مواد در بازدهی فرایند‌های احیا از اهمیت بسزایی برخوردار است.

همواره در کنسانتره سنگ آهن مقادیری از اکسیدهای فلزی پایدار به صورت ناخالصی حضور دارند که در طی احیا و فولادسازی به طرق گوناگون بر فرایند تاثیر می‌گذارند. هدف از این پژوهش نیز بررسی اثر ناخالصی‌های اصلی همراه گندله هماتیتی بر فرایند احیا توسط مواد فرار زغال می‌باشد.

در این پروژه گندله‌های اکسیدی آهن حاوی مقادیر مختلف ناخالصیها (که به اکسید آهن اضافه می‌شوند) ساخته شده و مورد احیا توسط مواد فرار زغال قرار می‌گیرد و با بررسی تغییرات وزنی گندله‌ها در حین احیا و

بررسی متالوگرافی روی نمونه‌های احیا شده و همچنین انجام آزمایشات XRD مکانیزم فرایند احیا و سینتیک واکنشهای احیا مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است.

در فصول آینده، ابتدا مروری بر منابع مطالعاتی و تحقیقات گذشتگان و خلاصه‌ای از موارد ضروری برای انجام این پروژه آورده می‌شود. سپس مواد و روش آزمایش در فصل سوم ذکر شده و در نهایت نیز نتایج بدست آمده از آزمایشات و علل و عوامل مختلف اثر ناخالصی‌ها و بحث‌های سینتیکی و متالورژیکی بیان می‌گردد.

فصل دوم

مروری بر منابع مطالعاتی

۲-۱- گندله های اکسیدی آهن:

با گسترش روش‌های احیای مواد آهن دار در خارج از کوره بلند نقش عیار مواد آهن داری که از آنها آهن اسفنجی تولید می‌شود و آهن اسفنجی تولیدی را عمدتاً در کوره های قوس الکتریکی به فولاد تبدیل می‌کنند، بیش از پیش آشکار شد. با توجه به اینکه در فرآیند تولید زینتر با تمام کوششی که متخصصان به عمل آوردند، بازهم تولید زینتر سبب آلودگی محیط زیست می شود متخصصان متالورژی از سال ۱۹۶۵ برای تولید قطعات بزرگتر از نرمه سنگ آهن به جز استفاده در فرآیند تولید زینتر به ابداع روش دیگری پرداختند. این روش آماده سازی، به کنسانتره ای با دانه بندی بسیار ریز یعنی در حدود ۶۰ میکرون برحسب نوع سنگ آهن نیاز دارد.

واحدهای تولیدکننده زینتر عموماً باید در جوار کوره بلند قرار داشته باشند. محل ایده‌آل برای تولید گندله ازدید فنی و اقتصادی (برخلاف فولاد مبارکه و اهواز) باید در نزدیک معادن سنگ آهن (مانند گل گهر، چادرملو، سنگان و...) باشد. امروزه بیش از ۸۰ درصد گندله سنگ آهن مصرفی صنایع فولاد جهان در نزدیک معادن سنگ آهن قرار دارند. [۱].

گندله تولیدی برخلاف زینتر از قابلیت حمل و نقل خوبی برخوردار است، به عبارت دیگر احداث یک کارخانه گندله‌سازی در جوار معادن سنگ آهن علاوه بر اینکه ارزش افزوده ماده معدنی را به همراه دارد سبب افزایش سطح تکنولوژی‌های موجود در معادن می‌شود.

برای تولید گندله، نرمه کانسنگ آهن که حدود ۹۰ درصد آن (برحسب کیفیت سنگ آهن، سطوح ویژه جانبی آن، جنس سنگ، مواد همراه و...) می‌تواند حدود ۴۵ میکرون باشد، با افزودنی‌هایی مانند بنتونیت، هیدرواکسید کلسیم، دولومیت و... برای بهبود خواص گندله‌های خام و پخته تولیدی، مخلوط می‌کنند. در نهایت پس از تنظیم ۸۵ درصد رطوبت مورد نیاز در مخلوط موادی که باید به گندله تبدیل شوند و اضافه کردن حدود ۱۵ درصد در دیسک تولید گندله، که در زمان ریزش مواد در داخل دیسک به آن اسپری می‌شود، گندله‌ها آماده