# بررسی اثر نوع و میزان ناخالصیها در تلفات حرارتی فرآیند تفجوشی سنگ معدن منیزیت

#### سید محسن موسوی نژاد<sup>۱</sup>

<sup>ا</sup>سید محسن موسوی نژاد؛ گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، مجتمع آموزش عالی گناباد، خراسان رضوی mohsenmoosavi@gonabad.ac.ir

#### چکیدہ

در این مقاله اثر نوع ناخالصی و مقدار آن بر مصرف انرژی در کورههای تفجوشی منیزیا به کمک مدل سازی ترمودینامیکی مورد بررسی قــرار گرفته است. بررسی های ترمودینامیکی توسط نرم افزار FactSage 1 در بازه یدمایی - ۲۰۰۰-۸۰۰، فشار ۱۵ ا و به صورت همدما انجام شده است. نتایج نشان میدهد، افزایش خلوص سنگ معدن با افزایش مصرف انرژی همراه است. به عنوان مثال در فرایند کلسیناسیون در دمای - ۲۰۰۰ افزایش خلوص سنگ معدن از ۸۵٪ به ۲۰۰٪ باعث افزایش ۲۰ درصدی در مصرف انرژی می شده است. به حالیست که با افزایش دمای حرارتدهی به تا ۱۹۰۰، همان میزان افزایش خلوص باعث افزایش ۲۰ درصدی در مصرف انرژی می شده امکان تشکیل ترکیبات مذابی همچون Sio2.2Mg0 در مقادیر بالاتر ناخالصی اکسید سیلیسیم وجود دارد. این موضوع باعث اتلاف حرارتی بیشتر در فرایند تفجوشی می شود. نتایج این تحقیق نشان می دهد، در شرایطی که ناخالصیهای اصلی سنگ معدن منیزیت، CaO,SiO است، می توان با کنترل نسبت 2000 در محصول نهایی را افزایش داوه بر کاهش تلفات انرژی در کوره، مانع از تشکیل ترکیبات سیلیکات منیزیمی است، می توان با کنترل نسبت 2000 در حدود ۸٫۱۰ علاوه بر کاهش تلفات انرژی در کوره، مانع از تشکیل ترکیبات سیلیکات می در این می در این در شده و خلوص Mg0 در محصول نهایی را افزایش داد.

كلمات كليدى: سنگ معدن منيزيت، آنتالپى، اكسيد كلسيم، اكسيد سيليسيم، تفجوشى

## Investigation of the Effect of Impurity Type and Amount on Heat Loss in the Sintering Process of Magnesite Ore

## S.M. Moosavi-Nezhad

#### Abstract

This paper investigates the effect of impurity type and amount on energy consumption in magnesium sintering furnaces using thermodynamic calculations. Thermodynamic analyses were conducted using the FactSage 6.1 software within the temperature range of 800 to 2000 °C and at a pressure of 1 atm, under isothermal conditions. The results indicate that an increase in the purity of the ore is accompanied by an increase in energy consumption. For instance, in the calcination process at a temperature of 800 °C, increasing the ore purity from 85% to 100% leads to a 16% increase in energy consumption. Meanwhile, at a temperature of 1900°C, the same increase in purity caused a 7% rise in energy consumption. Additionally, the possibility of forming molten compounds such as SiO<sub>2</sub>.2MgO exists at higher levels of silicon oxide impurities, which results in greater thermal losses during the sintering process. The results of this study show that when the main impurities in magnesite ore are CaO and SiO<sub>2</sub>, controlling the CaO/SiO<sub>2</sub> ratio at around 1.8 can not only reduce energy losses in the furnace but also prevent the formation of magnesium silicate compounds and increase the purity of MgO in the final product.

Keywords: Magnesite Ore, Enthalpy, Calcium Oxide, Silicon Oxide, Sintering

#### ۱– مقدمه

اکسید منیزیم (MgO) یک ماده حیاتی است که به طور گسترده در صنایع مختلف از جمله نسوزها، ساختمان، داروسازی، کشاورزی، کاتالیستی و تولید مواد شیمیایی مورد استفاده قرار می گیرد [۱–۵]. خواص استثنایی آن، مانند نقطه ذوب بالا، پایداری حرارتی و مقاومت در برابر خوردگی، آن را در کاربردهای متعدد ضروری می کند [۶–۷]. برای به دست آوردن MgO با خلوص بالا، چندین روش استفاده می شود که یکی از رایجترین آنها، پخت با استفاده از کورههای دوار است [۸]. این کوره ها در دماهای بالا کار می کنند و با مناطق حرارتی متمایز از جمله مناطق پیش گرمایش، پخت و خنک کننده مشخص می شوند که هر کدام نقش مهمی در تبدیل کربنات منیزیم به اکسید منیزیم با خلوص بالا دارند [۹–۱۰]. تولید اکسید منیزیم از منابع طبیعی اغلب به دلیل وجود ناخالصیهای موجود در سنگ معدن، از جمله اکسیدها، سیلیکاتها و کربناتها که می تواند به طور قابل توجهی بر خواص محصول نهایی تأثیر گذارد، فرایندی پیچیده محسوب می شود [۱].

ناخالصیها از چند جهت بر مصرف انرژی در کورههای دوار اثر میگذارند. یکی از این موارد تاثیر بر رسانایی حرارتی سنگ معدن است. به عنوان مثال مقدار بالاتر ترکیبات سیلیکاتی، رسانایی حرارتی را کاهش داده و منجر به غیریکنواختی دمایی در بستر مواد میشود [17]. این مساله حرارت مورد نیاز برای رسیدن به دمای تفجوشی را افزایش داده و موجب تلفات حرارتی میشود. همچنین ناخالصیها می توانند دمای ذوب و واکنش مواد در داخل کوره را دستخوش تغییر کنند. به عنوان مثال وجود اکسیدهای آهن منجر به شکل گیری فازهای مذاب در دماهای پایین شده که بخشی از انرژی ورودی کوره را در قالب گرمای نهان ذوب مصرف میکنند [10]. ظرفیت حرارتی ترکیب سنگ معدن نیز میتواند تحت تاثیر نوع ناخالصی قرار گیرد. ظرفیت حرارتی بالاتر به معنای مصرف انرژی بیشتر جهت گرم شدن تا دمای کوره و متعاقبا افزایش تلفات حرارتی است. ناخالصی قرار گیرد. ظرفیت حرارتی بالاتر به معنای مصرف انرژی بیشتر جهت گرم شدن تا دمای کوره و متعاقبا افزایش تلفات حرارتی است. ناخالصی قرار گیرد. ظرفیت حرارتی بالاتر به معنای مصرف انرژی میشتر جهت گرم شدن تا دمای کوره و متعاقبا افزایش تلفات حرارتی است. ناخالصی از طریق تولید محصولات جانبی نیز میتواند بر تلفات حرارتی تاثیر گذار باشد [17]. به عنوان مثال حضور کلسیم میتواند باعث تشکیل سیلیکاتهای کلسیم شود که برای تجزیه شدن، انرژی مصرف کرده و تلفات حرارتی را افزایش می دهند [14]. لذا میتوان گفت یکی از منابع مهم تلفات حرارتی در کورههای دوار تولید منیزیا، ناخالصیهای موجود در سنگ معدن است.

ناکارآمدیهای حرارتی در کوره های دوار نه تنها بر مصرف انرژی کلی فرآیند تولید تأثیر میگذارد، بلکه منجر به افزایش هزینههای عملیاتی و اثرات زیست محیطی میشود. درک و تعیین کمیت تلفات حرارتی در کورههای پخت منیزیم، برای بهینهسازی مصرف انرژی و افزایش کارایی فرآیند ضروری است. همانطور که صنایع به طور فزایندهای به دنبال پایداری و مقرون به صرفه بودن هستند، بهبود مدیریت حرارتی کورههای دوار به عنوان یک پارامتر حیاتی برای پیشبرد تولید اکسید منیزیم ضروری است [10-۲۰].

مهمترین معادن منیزیت در ایران در استان های خراسان جنوبی، سیستان و بلوچستان و یزد قرار دارد. در این میان معدن منیزیت سربیشه در استان خراسان جنوبی به دلیل حجم زیاد و همچنین خلوص و کیفیت بالای اکسید منیزیم آن از اهمیت ویژهای برخوردار است. سنگ معدن موجود در معادن این منطقه در خلوص های ۹۸–۲۰٪ از اکسید منیزیم یافت میشود. ناخالصیهای اصلی این سنگ معدن شامل معدن موجود در معادن این منطقه در خلوص های ۹۸–۲۰٪ از اکسید منیزیم یافت میشود. ناخالصیهای اصلی این سنگ معدن شامل دOaO, SiO2, Al<sub>2</sub>O3, Fe<sub>2</sub>O3 میشود [۱۱و۲۱]. سیلیس و آهک در مقایسه با آلومینا و هماتیت از درصدهای وزنی بالاتری برخوردارند. هدف این تحقیق بررسی نوع و میزان ناخالصی سنگ معدن منیزیت معادن سربیشه، بر میزان انرژی مصرفی در فرایند کلسیناسیون و تفجوشی در کورهی دوار است. بررسیهای انجام شده صرفا از طریق محاسبات ترمودینامیکی و به کمک نرم افزار B می اشد. در همین راستا تعدادی از سنگ های معدن تیپیکال منطقه سربیشه انتخاب شده و تحلیل های ترمودینامیکی پیرامون میزان گرمای مصرفی آنها در فرایند تفجوشی بررسی شده است. محاسبات ترمودینامیکی و به کمک نرم افزار B

## ۲- روش تحقيق

از نرم افزار FactSage 6.1 و پکیج EQUILIB که یکی از پکیج های محاسباتی نرم افزار محسوب می شود، جهت انجام محاسبات ترمودینامیکی و محاسبهی آنتالپی فرایند تفجوشی استفاده شده است. این بسته نرم افزاری یک سیستم ترمودینامیکی را به عنوان ورودی از کاربر دریافت می کند. پارامترهای اساسی سیستم شامل ترکیب شیمیایی فازهای آن، مقدار هر فاز، حالت هر فاز، دمای آن و فشار حاکم بر سیستم و ... توسط کاربر تعریف می شود. نرم افزار دارای یک پایگاه داده بسیار قوی از انرژی آزاد، آنتالپی، آنتروپی و دیگر پارامترهای ترمودینامیکی برای تعداد کثیری از واکنش ها و مواد می باشد. لذا قادر است با تقریب بالایی تمامی واکنش های محتمل میان فازهای موجود در سیستم را پیشبینی نموده و تغییرات انرژی آزاد در اثر این واکنش ها را مورد بررسی قرار دهد. با تغییر پارامترهای اساسی سیستم مثل دما یا فشار، نرم افزار مجددا بررسی های ترمودینامیکی خود را انجام داده و تمامی واکنشهای احتمالی میان فازها را پیشبینی و محاسبات را انجام میدهد. حالت نهایی سیستم، حالتی است که فازهای آن کمترین میزان انرژی آزاد را در مقایسه با حالات ممکن دیگر ایجاد کرده باشند. نرم افزار قادر است حالت نهایی سیستم را که ترکیبی از فازهای موجود در آن و مقادیر هر فاز است را به کاربر ارایه نماید. همچنین پارامترهای ترمودینامیکی حالت نهایی سیستم مانند تغییرات انرژی آزاد، آنتالپی، ظرفیت گرمایی، حجم نیز توسط نرم افزار قابل ارایه است. به منظور کاهش حجم محاسبات میتوان فازهایی که از نظر سینتیکی احتمال تولید آنها صفر محسوب میشود را در نرم افزار مشخص نمود تا نرم افزار در محاسبات خود آنها را نادیده بگیرد. این مساله علاوه بر افزایش سرعت محاسبات، باعث نزدیک شدن نتایج خروجی نرم افزار به نتایج واقعی (آزمایشگاهی یا صنعتی) می شود.

گام اول در استفاده از EQUILIB، تعیین حالت اولیهی سیستم ترمودینامیکی مورد نظر است. به همین منظور مقدار ۱۰۰ گرم از سنگ معدن منیزیت به عنوان ورودی نرم افزار انتخاب شده، دمای اولیه می ۲۵ و فشار ۱ انتخاب می شود. دمای نهایی سیستم، دمای فرایند حرارتی و فشار آن در تمامی حالات ۱ atm انتخاب می شود. تمامی ترکیبات جامد خالص، مایع خالص و گاز که احتمال تشکیل آنها از نظر ترمودینامیکی وجود دارد در محاسبات نرم افزار مد نظر قرار گرفته است. تعداد محدودی از سربارههای مذاب که تشکیل آنها از نظر سینتیکی و عملی محتمل به نظر می رسید نیز در محاسبات انتخاب شدند. دیگر سربارهها از پایگاه دادهی نرمافزار حذف گردید تا از کاهش بیش از حد سرعت محاسبات جلوگیری شود.

بررسی های ترمودینامیکی در بازه دمایی 
- ۲۰۰۰ به صورت همدما انجام شده است. ترکیب اولیه سنگ معدن در ۲۱ حالت مطابق جدول ۱ در نظر گرفته شده است. ترکیبات ارایه شده در جدول ۱، نمونههایی از ترکیبات سنگ های معدنی استخراج شده از معادن سفیدکوه، چاه خو و ترشک محمدی از معادن سربیشه واقع در خراسان جنوبی میباشد. نمونهای از صفحهی نتایج نرمافزار FactSage (مربوط به نمونهی ۱ در دمای - ۱۹۰۰) در جدول ۲ به نمایش گذاشته شده است. با داشــتن این نتایج برای تمامی دماها ردماها با گام است این این این این این این معدنی استخراج شده واقع در خراسان جنوبی میباشد. نمونه می از صفحهی نتایج نرمافزار FactSage (مربوط به نمونهی ۱ در دمای - ۱۹۰۰) در جدول ۲ به نمایش گذاشته شده است. با داشــتن این نتایج برای تمامی دماها (دماها با گام است این این این این می این می در ماها (دماها با گام در مای فرایند را بر تغییر فازها و مقادیر آنها و همچنین تشکیل فازهای جدید بررسی نمود. همچنین می توان در مورد دمای شروع و پایان برخی واکنشها و تشکیل ترکیبات جدید اظهار نظر نمود.

## ۳ – نتايج و بحث

شکل ۱، تغییرات آنتالپی در اثر تفجوشی نمونه های ۴–۱ (جدول۱) بر حسب دما را به نمایش گذاشته است. همانطور که مشاهده می شود افزایش خلوص سنگ معدن از ۸۵٪ (نمونهی ۱) به ۱۰۰٪ (نمونهی ۴) با افزایش قابل توجهی در میزان گرمای مصرفی فرایند همراه بوده است. این مساله از این حقیقت نشات می گیرد که گرمایش ۱ گرم اکسید منیزیم از دمای محیط تا دمای T، انرژی بیشتری در مقایسه با گرمایش ۱ گرم CaO یا SiO تا همان دما، مصرف می کند. جدول ۳ که در همین رابطه رسم شده است مقادیر تغییر آنتالپی برای اکسیدهای منیزیم، سیلیسیم و کلسیم را بر حسب دما گزارش کرده است. بیشترین مقدار آنتالپی در هر دما متعلق به اکسید منیزیم می باشد. از آنجاکه درصد اندکی از سنگ معدن را ناخالصیهای آلومینایی و هماتیتی تشکیل می دهند، حضور آن ها تاثیر محسوسی بر میزان گرمای مورد نیاز فرایند حرارتی در کوره ندارد.

روند تغییرات آنتالپی بر حسب دما، برای تمامی نمونهها روندی خطی بوده و با تغییر دما و درصد خلوص منیزیم تغییری نمی کند. شیب این نمودار تقریبا معادل ۲/۰C است. این عدد به این معناست که اگر بخواهیم دمای ۱۰۰ گرم از سنگ معدن را یک درجه سانتی گراد افزایش دهیم نیاز به ۲ ۱۵۰ انرژی حرارتی داریم. البته با در نظر گرفتن تلفات حرارتی در کورههای دوار صنعتی مقادیر بیشتری انرژی مورد نیاز خواهد بود.

برای درک بهتر این افزایش، در شکل ۲ درصد افزایش آنتالپی فرایند با افزایش خلوص از ۸۵٪ به ۱۰۰٪ بر حسب دما به نمایش گذاشته شده است. درصدها به صورت وزنی درنظر گرفته شده است. بر اساس این شکل در فرایند کلسیناسیون سنگ معدن (حرارت دهی در دماهای 🗌 ۱۰۰۰–۸۰۰) ، با افزایش خلوص منیزیا از ۸۵٪ به ۱۰۰٪ به طور متوسط ۱۴٪ انرژی بیشتر برای گرم کردن مواد نیاز است. اما برای فرایند تفجوشی این افزایش خلوص، به طور متوسط با ۷٪ افزایش انرژی حرارتی همراه است.

بررسی فازهای تعادلی ناشی از حرارتدهی نمونه میتواند در تحلیل نتایج اثر بخش باشد. نتایج بررسیهای ترمودینامیکی نشان میدهد بخشی از اکسید منیزیم سنگ معدن در اثر حرارت دهی با اکسیدهای آلومینیوم، کلسیم و سیلیسیم وارد واکنش شده و ترکیبات جامدی نظیر ,MgO.Al2O3, CaO.MgO.SiO2, MgO.3CaO.2SiO2 را تولید کند. شکل ۳، دیاگرام فازی سه تایی CaO.MgO.SiO2 را نشان میدهد [۲۲]. فازهای مروینیت (MgO.3CaO.2SiO2) و همچنین مانتیسلایت (CaO.MgO.SiO2) و در این شکل قابل مشاهده هستند. همچنین امکان تشکیل ترکیب مذاب SiO2.2MgO در دماهای بالاتر از  $\Box$  ۱۸۰۰ وجود دارد. این ترکیب بر روی خط MgO-SiO2 در نقطهای در نزدیکی ۶۰٪ وزنی منیزیا قرار دارد. این ترکیب در دماهای پایین تشکیل شده و با افزایش دما به بالاتر از  $\Box$  ۱۸۰۰ ذوب می شود. هر چند تشکیل ترکیب فورستریت جامد توسط برخی محققین در دماهای  $\Box$  ۹۰۰ نیز گزارش شده است اما در فرایندهای صنعتی مود. هر چند تشکیل ترکیب فورستریت جامد توسط برخی محققین در دماهای این ترکیب در نماهای پایین تشکیل شده و با افزایش دما به بالاتر از  $\Box$  ۱۸۰۰ ذوب می شود. هر چند تشکیل ترکیب فورستریت جامد توسط برخی محققین در دماهای  $\Box$  ۹۰۰ نیز گزارش شده است اما در فرایندهای صنعتی موما به دمای بالاتر از  $\Box$  ۱۱۰۰ برای تولید این ترکیب نیاز داریم [۳۲–۲۴]. این ترکیب در نمونه هایی که درصد سیلیس آن بیشتر است، به مقدار بیشتری تولید می شود. در همین رابطه بررسی منحنی آنتالپی نمونه ۱ در شکل ۱ (خط آبی، مارکر ستاره) حاکی از یک جهش در میزان آنتالپی نمونه در میزان آنتالپی نمونه در دمای گرماگیر است رخ می دهد:

 $3 CaO.MgO.SiO_2(s) \rightarrow MgO.3CaO.2SiO_2(s) + SiO_2.2MgO(l) \quad (1)$ 

آنتالیی واکنش ۱ معادل ۱۹۹ kJ/mol در دمای □ ۱۸۰۰ است و بخش اصلی این گرما به گرمای نهان ذوب ترکیب SiO2.2MgO اختصاص دارد. شکل ۴ ، تغییرات درصد وزنی ترکیبات موجود در واکنش (۱) را بر حسب دما نشان میدهد. همانطور که مشاهده میشود با تغییر دما از □ ۱۷۰۰ به □ ۱۸۰۰ به یکباره مقدار وزنی ترکیب CaO.MgO.SiO2 از حدود ۱۶ گرم به صفر می رسد. متعاقبا مقدار فاز MgO.3CaO.2SiO2 از صفر به حدود ۱۱ گرم و مقدار فاز SiO2.2MgO از ۴ گرم به ۹ گرم افزایش یافته است. این تغییرات وزنی موید بر انجام واکنش (۱) در نمونه ۱ در بازهی دمایی □ ۱۸۰۰ است.

مقایسه آنتالپی فرایند حرارت دهی برای نمونه های ۶-۵ که با دارا بودن خلوص یکسان از منیزیا، دارای نسبتهای مختلفی از اکسیدهای کلسیم و سیلیسیم هستند میتواند اطلاعات مفیدی را در رابطه با اثر نوع ناخالصی بر میزان مصرف انرژی در کوره را فراهم آورد. شکل ۵، تغییرات آنتالپی برای حرارتدهی نمونه های ۶-۵ بر حسب دما را به نمایش گذاشته است. از این شکل نکات زیر قابل استخراج است:

- ۱- نمونه ۶ که ناخالصی سیلیسی بیشتری دارد، گرمای بیشتری مصرف کرده است. این موضوع ناشی از آنتالپی بالاتر گرمایش
   برای ۱ گرم اکسید سیلیسیم از دمای محیط تا دمای تفجوشی نسبت به مقدار مشابه برای اکسید کلسیم است.
- ۲- در دمای 
   ۱۸۰۰ تشکیل فاز مذاب SiO2.2MgO (در نمونه ۶)، باعث مصرف بیشتر گرما در فرایند تفجوشی شده و این مساله خود را به شکل تغییر شیب در منحنی آنتالپی نشان داده است.
- ۳- در دمای □ ۱۱۰۰ واکنش زیر که یک واکنش گرماگیر است در نمونه ۵ رخ داده و باعث افزایش مصرف حرارت در این سنگ معدن شده است. آنتالپی این واکنش در دمای □ ۱۱۰۰ معادل ۴۶ kJ/mol است.
  - $2SiO_2.2CaO(s) + MgO(s) \rightarrow MgO.3CaO.2SiO_2(s) + CaO(s)$ <sup>(Y)</sup>

تغییرات وزنی ترکیبات موجود در واکنش (۲) در شکل ۶ به نمایش گذاشته شده است. مقدار وزنی SiO2.2CaO پس از عبور از دمای [] ۲۰۰۰ به صفر گرم رسیده است. همزمان مقدار وزنی فازهای MgO.3CaO.2SiO و CaO با افزایش روبرو شده است. این تغییرات حاکی از آن است که واکنش ۱ در بازه دمایی [] ۲۰۱۰–۱۰۰۰ به وقوع پیوسته است. با افزایش بیشتر دما مقادیر این فازها تغییر نکرده است. لذا افزایش آنتالپی نشان داده شده برای دماهای بالاتر از [] ۱۱۰۰ در شکل ۴، مربوط به انرژی لازم برای افزایش دمای فازهای موجود است و صرف انجام واکنش جدیدی نشده است.

ترکیبهای ۲۱–۷ در جدول ۱ به منظور بررسی اثر نسبت CaO:SiO2 در سنگ معدن منیزیت بر روی مصرف انرژی فرایند تفجوشی و همچنین فازهای تشکیل شده در حین فرایند، مورد بررسی ترمودینامیکی قرار گرفتند. خلوص MgO در تمامی نمونه ها ثابت و ۸۵٪ در نظر گرفته شده است. همچنین مقدار ناخالصی های هماتیتی و آلومینا ثابت و هر کدام ۰٫۵ درصد وزنی در نظر گرفته شده است. در نمونه ۷ مقدار سیلیس ۱۴٪ وزنی و مقدار آهک صفر است. با افزایش شمارهی نمونه، مقدار سیلیس کاهش یافته و بر مقدار آهک افزوده می شود. شکل ۷ مقادیر وزنی محصولات فرایند تفجوشی سنگ معدن منیزیت تا دمای 🗆 ۱۹۰۰ بر حسب درصد وزنی CaO را نشان می دهد. در نمونه ۷ که فاقد آهک است و بیشترین مقدار سیلیس (۱۴٪) را دارد، فاز فورستریت با ترکیب 2MgO.SiO به میزان ۳۳٪ تشکیل شده است. فاز فورستریت خواص دیرگدازی مناسبی دارد و همراه با مگنتیت تنها فازهای مذاب در آن دما محسوب می شوند [۲۵]. با افزایش CaO و کاهش SiO2 در سنگ معدن، از مقدار فاز فورستریت کاسته شده و فاز MgO.3CaO.2SiO تشکیل می شود. تشکیل این فاز به صورت همدما و از ترکیبات اکسیدی خالص، فرایندی گرمازاست و می تواند بخشی از گرمای لازم برای ذوب فورستریت را تامین نماید. هر چه درصد آهک افزایش یابد مقدار فاز بالا افزایش یافته و مقدار فورستریت کاهش یابد. این مساله باعث کاهش انرژی لازم برای فرایند. هر چه درصد آهک افزایش یابد مقدار فاز بالا افزایش یافته و مقدار فورستریت کاهش یابد. این مساله باعث کاهش انرژی لازم برای فرایند وزنی است. در این ترکیب مصرف انرژی به کمترین مقدار خود می سد (شکل ۸ را ببینید). با افزایش CaO به ۹٪ فاز فوق تجزیه شده و وزنی است. در این ترکیب مصرف انرژی به کمترین مقدار خود می سد (شکل ۸ را ببینید). با افزایش CaO به ۹٪ فاز فوق تجزیه شده و فاز 2002.502 تشکیل می شود. از آنجاکه تجزیه فاز فوق گرماگیر است، باعث افزایش آنتالپی فرایند نیز گرماگیر است باعث افزایش آنتالپی سیستم می شود. از آنجاکه تجزیه فاز فوق گرماگیر است، باعث افزایش آنتالپی فرایند نیز گرماگیر است باعث افزایش آنتالپی سیستم می شود. از آنجاکه تجزیه فاز فوق گرماگیر است، باعث افزایش آنتالپی فرایند نیز گرماگیر است باعث افزایش آنتالپی سیستم می شود. از آنجاکه تجزیه فاز فوق گرماگیر است، باعث افزایش آنتالپی فرایند نیز گرماگیر است باعث افزایش آنتالپی سیستم می شود. از آنجاکه تجزیه فاز فوق گرماگیر است، باعث افزایش آنتالپی فرایند نیز گرماگیر است باعث افزایش آنتالپی سیستم می شود. مواز ترفازی کاری ۱۰٪ آهک، CaO آزاد با اکسیدهای آه و و وکنش شود، به صورت آزاد در محصول افزایش آنتالپی سیستم می شود. ممچنین در مقادیر بیشتر CaO کری با OP خالص وارد واکنش شود، به صورت آزاد در محصول افزایش انتالپی می میدن با دیگر ناخالصیها همچون سیلیسی سیشتر تمایل به واکنش با کسید منیزیم دازد، ناخالصیهای نهکی تمایل به ترکیب شدن با دیگر ناخالصیها همانیت و آلومینا دارند. لذا دستیایی به اکسید منیزیم خالص در حضور

شکل ۸ گرمای مصرفی در فرایند تفجوشی نمونههای ۲۱–۷ از دمای محیط تا دمای  $\Box$  ۱۹۰۰ را به نمایش گذاشته است. محور عمودی سمت راست در شکل ۷ مقادیر وزنی MgO در محصول نهایی فرایند تفجوشی را نشان می دهد. بر اساس این شکل بیش ترین خلوص MgO در محصول نهایی برای نمونهای با ۱۰درصد وزنی آهک و ۴٪ سیلیس به دست می آید. افزایش بیشتر آهک تنها باعث اتلاف حرارتی فرایند تفجوشی شده و تاثیر مثبتی نخواهد داشت. لذا می توان گفت بهترین ترکیب از CaO,SiO2 در سنگ معدن ترکیبی است که شامل ۹ درصد وزنی آهک و ۵ درصدوزنی سیلیس است. در این ترکیب در عین اینکه خلوص MgO در محصول نهایی مقدار مناسبی است (۸٬۵۸٫۵/۵)، تلفات حرارتی نیز از مقدار پایینی برخوردار است. بر همین اساس ترکیب بهینه از سنگ معدن منیزیت میتواند ترکیبی با نسبت ۸٬۵۵٫۵/۵)، تلفات حرارتی نیز از مقدار پایینی برخوردار است. بر همین اساس ترکیب بهینه از سنگ معدن منیزیت میتواند ترکیبی با نسبت ۱٬۸۵٫۵/۵) معادل ۱٫۸ باشد. لذا میتوان پیشنهاد کرد در ترکیباتی که این نسبت کمتر از ۱٫۸ است مقداری آهک یا کلسیت به سیستم افزوده شود تا بتواند با سیلیس وارد واکنش شده و با تشکیل فاز Ca2SiO4 مانع از واکنش سیلیس با منیزیت و تشکیل فاز فورستریت گردد.

## ۴- نتیجهگیری

در این پژوهش فرایند کلسیناسیون و تفجوشی نمونههای مختلفی از سنگ معدن منیزیا با مقادیر مختلف از ناخالصیها، از منظر ترمودینامیکی به کمک نرم افزار 6.1 FactSage مدل سازی گردید. مطالعات نشان می دهد، حضور ناخالصیها باعث کاهش مصرف حرارت در کوره طی فرایندهای کلسیناسیون و تفجوشی می شود. این حقیقت ناشی از آنتالپی گرمایش پایین تر ناخالصیهایی مثل سیلیس و آهک در مقایسه با منیزیا است. افزایش محتوای ناخالصی سیلیسی در سنگ معدن منجر به تشکیل فاز مذاب خالـصیهایی مثل سیلیس و با کسب گرمای نهان ذوب خود از کوره، باعث ایجاد تلفات حرارتی می شود. مقادیر وزنی نسبتا پایین ناخالصیها مانع از تشکیل فازهای مذاب سربارهای در طول فرایند تفجوشی شده است. بهترین ترکیب سنگ معدن که کمترین مصرف انرژی در فرایند تفجوشی را داشته و همزمان بیشترین خلوص منیزیا را ایجاد می کند، دارای نسبت 2.80 است. نتایج این کار تحقیقاتی نشان می دهد می توان با کنترل مقادیر نسبی برخی ناخالصیهای مهم، مصرف انرژی را در فرایندهای پیرومتالورژی تا حدی کاهش داد. راهکارهای کنترل ترکیب می تواند شامل افزودن مقداری از یک ماده ارزان قیمت به ورودی فرایند و یا استفاده از روش های مختلی حرفی برخی [1] M. Chinthala, A. Balakrishnan, P. Venkataraman, V. Manaswini Gowtham, R. Polagani, "Synthesis and applications of nano-MgO and composites for medicine, energy, and environmental remediation: a review", *Environmental Chemistry Letter*, vol. 19, no. 6, pp. 1-40, 2021. <u>https://doi.org/10.1007/s10311-021-01299-4</u>.

[2] L. Ai, H. Yue, J. Jiang, "Sacrificial template-directed synthesis of mesoporous manganese oxide architectures with superior performance for organic dye adsorption", *Nanoscale*, vol. 4, pp. 5401–5408, 2012. https://doi.org/10.1039/c2nr31333b.

[3] M. J. Akhtar, M. Ahamed, H. A. Alhadlaq, S. A. Alrokayan, "MgO nanoparticles cytotoxicity caused primarily by GSH depletion in human lung epithelial cells", *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, vol. 50, pp. 283–290, 2018. <u>https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2018.07.016</u>.

[4] T. Amani, M. Haghighi, B. Rahmanivahid, "Microwave-assisted combustion design of magnetic Mg–Fe spinel for MgO-based nanocatalyst used in biodiesel production: influence of heating-approach and fuel ratio", *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, vol. 80, pp. 43–52, 2019. <u>https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.07.029</u>.

[5] A. Chowdhury, M. Rasul, M. M. Kamal Khan, "Thermodynamic Processes and Characterization of Dead Burned Magnesia: a review", *Proceedings of the 5th IASME/WSEAS international conference on Energy & environment*, pp. 344-349, 2010. <u>https://dl.acm.org/doi/10.5555/1807906.1807972</u>

[6] M. Fernandes, K. R. B. Singh, T. Sarkar, P. Singh, R. P. Singh, "Recent Applications of Magnesium Oxide (MgO) Nanoparticles in various domains", *Advanced Materials Letters*, vol. 11, no. 8, pp. 20081543, 2020. https://doi.org/10.5185/amlett.2020.081543.

[7] G. Balakrishnan, R. Velavan, K. Mujasam Batoo, E. H. Raslan, "Microstructure, optical and photocatalytic properties of MgO nanoparticles", *Results in Physics*, vol. 16, pp. 103013, 2020. https://doi.org/10.1016/j.rinp.2020.103013.

[8] J. Nobre, H. Ahmed, M. Bravo, L. Evangelista, J. Brito, "Magnesia (MgO) Production and Characterization, and Its Influence on the Performance of Cementitious Materials: A Review", *Materials*, vol. 13, pp. 4752, 2020. https://doi.org/10.3390/ma13214752.

[9] R.V. Filkoski, I. J. Petrovski, Z. Gjurchinovski, "Energy optimization of vertical shaft kiln operation in the process of dolomite calcination", *Thermal Science*, vol. 22, No. 5, pp. 2123-2135, 2018. https://doi.org/10.2298/TSCI180125278F.

[10] A. Agrawal, P.S. Ghoshdastidar, "Numerical simulation of heat transfer during production of rutile titanium dioxide in a rotary kiln", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 106, pp. 263-279, 2017. 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.10.024.

[11]M. R. Saeri, S. Otroj, Z. A. Nemati, "Study of corrosion behavior of MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> refractories under the influence of cement clinker", *Journal of Metallurgy and Materials Engineering*, vol. 22, no. 1, pp. 73-81, 2010. (in Persian).

[12] M. Cosic, B. Pavlovski, E. Tkalcec, "Activated sintering of magnesium oxide derived from serpentine," *Science of Sintering*, vol. 21, no. 3, pp. 161 – 174, 1989.

[13] P. Wu, G. Eriksson, A. D. Pelton, M. Blander, "Prediction of Silicate of the Thermodynamic Properties

and Phase Diagrams." *ISIJ International*, vol. 33, No. 1, pp. 26-35, 1993. https://doi.org/10.2355/isijinternational.33.26

[14] G. M. Bimpilas and G.N. Anastassakis, "Magnesite beneficiation methods: a review", *Sustainable Extraction and Processing of Raw Materials Journal*, vol. 1, pp. 14-20, 2020. https://doi.org/10.58903/a14161822.

[15] A. Agrawal and P.S. Ghoshdastidar, "Numerical simulation of heat transfer during production of rutile titanium dioxide in a rotary kiln", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 106, pp. 263-279, 2017. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.10.024.

[16] L. Fu, J. Yue, W. Liu, Z. Han, D. Bai, G. Xu, "Analysis and experiment of sintering and densification of magnesia particles", *Chemical Engineering Science*, vol. 268, pp. 118396, 2023. https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.118396

[17] Z. Yu, Z. Guo, L. Wang, Z. Li, X. Han, W. Sun, "An eco-friendly approach to purify natural magnesite and to densify sintered magnesia", *Open Ceramics*, vol. 17, pp. 100549, 2024. https://doi.org/10.1016/j.oceram.2024.100549.

[18] Y. Attou, B. Mohamed, A. Feddal, "Numerical analysis of turbulent flow and heat transfer enhancement using V-shaped grooves mounted on the rotary kiln's outer walls", *Journal of Thermal Engineering*, vol. 10, no. 2, pp. 350-359, 2023. <u>https://doi.org/10.18186/thermal.1448621.</u>

[19] J. P. Singh, V. Singh, A. Sharma, G. Pandey, K. H. Chae, S. Lee, "Approaches to synthesize MgO nanostructures for diverse applications", *Heliyon*, vol. 6, no. 9, pp. e04882, 2020. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04882

[20] K. V. Fayruzov, I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi, E. F. Chaika, "Investigation of calcined magnesite sintering," *Refractories and Industrial Ceramics*, vol. 63, no.2, pp. 226 – 229, 2022. https://doi.org/10.1007/s11148-022-00711-y.

[21] S. Aslani, H. R. Samim Bani Hashemi, F. Arianpour, "Beneficiation of Iranian magnesite ores by reverse flotation process and its effects on shaped and unshaped refractories properties", *Bulletin of Materials Science*, vol. 33, pp. 697-705, 2010. <u>https://doi.org/10.1007/s12034-011-0150-0</u>.

[22] U. Tulyaganov, K. Dimitriadis, S. Agathopoulos, F. Baino, R. Fernandes, Wollastonite-containing glass-ceramics from the CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> and CaO–MgO–SiO<sub>2</sub> ternary systems, *Open Ceramics*, vol. 17, pp. 100507, 2024. <u>https://doi.org/10.1016/j.oceram.2023.100507</u>.

[23] S. Sembiring, A. Riyanto, W. Simanjunt, R. Situmeang, Effect of MgO-SiO2 Ratio on the Forsterite (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) Precursors Characteristics Derived from Amorphous Rice Husk Silica, *Oriental Journal of Chemistry*, vol. 33, no. 4, pp. 1828-1836. <u>http://dx.doi.org/10.13005/ojc/330427</u>.

[24] K. Laziri, A. Djemli, D. Redaoui, F. Sahnoune, E. Dhahri, S.F. Hassan, N.Saheb, Kinetics of formation, microstructure, and properties of monolithic forsterite (Mg2SiO4) produced through solid-state reaction of nano-powders of MgO and SiO2, *Ceramics International*, vol. 50, pp. 45179–45188, 2024. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.08.357.

[25] K. Kalaitzidou, E. Pagona, P. Stratigousis, X. Ntampou, V. Zaspalis, A. Zouboulis, M. Mitrakas, Hematite Nanoparticles Addition to Serpentine/Pyroxenes By-Products of Magnesite Mining Enrichment Process for the Production of Refractories, Applied Sciences, vol. 12, pp. 2094, 2022. <u>https://doi.org/10.3390/app12042094.</u>

[26] R. Zhang, Z. Liu, J. Yu, Removal of Silicon from Magnesite by Flotation: Influence of Particle Size and Mechanical Mechanism. *Materials*, vol. 16, pp. 6095. <u>https://doi.org/10.3390/ma16186095</u>.

[27] E. Pagona, K. Kalaitzidou, A. Zouboulis, M. Mitrakas, Effects of additives on the physical properties of magnesite ore mining by-products for the production of refractories, *Minerals Engineering*, vol. 174 pp. 107247, 2021. <u>https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107247</u>

P3         Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> CaO         MgO         alion           1 <th>فأرعلنا ورقي فرقيب فأرشكك شكك</th> <th></th> <th>•</th> <th></th>	فأرعلنا ورقي فرقيب فأرشكك شكك		•	
$\lambda$ $\lambda$ $\lambda$ $\gamma$ $\gamma$ $\gamma$ $\lambda$ $\lambda$ $\gamma$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> CaO M	$e_2O_3$ SiC	Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O
$\cdot, V$ $\Lambda$ $\Delta, \Lambda$ $\gamma$ $\cdot, \Omega$ $\Psi$ $\Delta, \Lambda$ $\gamma$ $\gamma$ $\cdot, V$ $\tau, T$ $\tau, T$ $\gamma, T$ $\gamma$ $\cdot, T$ $\tau, T$ $\tau, T$ $\gamma, T$ $\gamma$ $\cdot, \Lambda$ $\cdot$ $\cdot$ $\cdot$ $\cdot$ $\cdot$ $\cdot, \Delta$ $\gamma, \Delta$ $\phi, \Phi$ $\phi, \Phi$ $\phi, \Phi$ $\phi, \Phi$ $\cdot, \Delta$ $\gamma, \Delta$ $\gamma, \Delta$ $\gamma, \Delta$ $\gamma, \Delta$ $\gamma, \Delta$ $\gamma, \Delta$ $\cdot, \Delta$ $\gamma, \Delta$ $\gamma,$				
$\cdot, \Delta$ $\Upsilon$ $\Delta, \Lambda$ $9 \cdot$ $\Upsilon$ $\cdot, \Upsilon$ $\Upsilon, \Upsilon$ $\Upsilon, \Upsilon$ $\Upsilon, \Upsilon$ $\Upsilon$ $\Re$ $\Upsilon$ $\cdot, \Lambda$ $\cdot$ $\cdot$ $\cdot$ $\cdot$ $\Upsilon$ $\Lambda \Delta$ $\Delta$ $\cdot, \Delta$ $\Psi, \Delta$ $\Lambda, \Delta$ $\Psi$ $\Lambda, \Delta$ $\Phi$ $\Lambda$ $\Delta$ $\cdot, \Delta$ $\Psi, \Delta$ $\Psi, \Delta$ $\Psi, \Delta$ $\Psi, \Delta$ $\Psi, \Delta$ $\Psi$ $\cdot, \Delta$ $\Psi$ $\cdot, \Delta$ $\Psi$ $\Psi$ $\Psi$ $\Psi$ $\Psi$ $\Psi$ $\Psi$ $\Psi$ $\cdot, \Delta$ $\Psi$ $\Psi$ $\Psi$ $\Psi$ $\Psi$ $\Psi$ $\Psi$ $\Psi$ $\cdot, \Delta$ $\Psi$	·,Y A ۵,A A	۰,۷ ۸	۰,۷	۵, ۰
$\cdot, \pi$ $\tau, \tau$	·,۵ ۳ ۵,۸ ۹	۰,۵ ۳	۵, ۰	۷.•
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	•,7 7,7 7,7 9	•,٣ ٢,١	۰,۳	۰,۳
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	· · · · ·	• •	•	•
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	·,a 4,a 1,a A	•,۵ ۴,۵	۵, ۰	۵, ۰
$\cdot$ , $\Delta$ $\cdot$	·,۵ ٩,۵ ۴,۵ ۸	•,۵ ٩,८	۵, ۰	۵, ۰
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	·,۵ ۱۴ · ۸	•,0 14	۵, ۰	۵, ۰
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	·,۵ ۱۳ ۱ ۸	۰,۵ ۱۳	۵, ۰	۵, ۰
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	·,۵ ۱۲ ۲ ۸	• ,0 11	۵, ۰	۵, ۰
·, \alpha 1. F A 11 ·, \alpha 9 \alpha A 17 ·, \alpha A 5 A 17 ·, \alpha Y Y A 15	·,۵ ۱۱ ۳ ۸	•,۵ ۱۱	۵, ۰	۵, ۰
·, a 9 a Aa 17 ·, a A 8 Aa 17 ·, a Y Y Aa 18	·,۵ ۱· ۴ ۸	۰,۵ ۱۰	۵, ۰	۵, ۰
·,۵ ۸ ۶ ۸۵ ۱۳ ·,۵ ۷ ۷ ۸۵ ۱۴	۰,۵ ۹ ۵ ۸	۰,۵ ۹	۵, ۰	۵, ۰
·,0 V V 10 14	·,۵ ۸ ۶ ۸	۰,۵ ۸	۵, ۰	۵, ۰
	·,۵ V V A	• ,۵ Y	۵, ۰	۵, ۰
·,۵ ۶ ۸ ۸۵ ۱۵	·,۵ ۶ ۸ ۸	۶,۵ ۶	۵, ۰	۵, ۰
·,۵ ۵ ۹ ۸۵ ۱۶	۰,۵ ۵ ۹ ۸	۰,۵ ۵	۵, ۰	۵, ۰
·, a 4 1· 1a 1V	·,۵ ۴ ۱۰ ۸	۰,۵ ۴	۵, ۰	۵, ۰
·,۵ ۳ ۱۱ ۸۵ <b>۱۸</b>	·,۵ ۳ ۱۱ ۸	۰,۵ ۳	۵, ۰	۵, ۰
·,0 7 17 19	·,0 7 17 A	۰,۵ ۲	۵, ۰	۵, ۰
·,۵ ۱ ۱۳ ۸۵ <b>۲</b> •	·,۵ ۱ ۱۳ ۸	۰,۵ ۱	۵, ۰	۵, ۰
·	·,۵ · ۱۴ ۸	• ,۵ •	۵, ۰	۵, ۰

جدول ۱ ترکیب معدنی نمونه های مختلف سنگ معدن منیزیت، مورد بررسی در محاسبات ترمودینامیکی

EQUILIB input data and conditions								
T = 1900.00 C								
P = 1.00000E + 00 atm								
V = 1.30428E-01  dm3								
STREAM CONSTITUENTS	AMOUNT/gram	TEMPERATURE/C	PRESSURE/atm	STREAM				
MgO_periclase(s)	8.50E+01	25	1.00E+00	1				
CaO_lime(s)	5.80E+00	25	1.00E+00	1				
SiO2_quartz(l)(s)	8.00E+00	25	1.00E+00	1				
Fe2O3_hematite(s)	7.00E-01	25	1.00E+00	1				
Al2O3_gamma(s)	5.00E-01	25	1.00E+00	1				
EQUILIB output data								
	gram	TEMPERATURE/C	ACTIVITY					
MgO_periclase(s)	7.82E+01	1900	1.00E+00					
MgOCa3O3Si2O4_merwini(s)	1.13E+01	1900	1.00E+00					
Mg2SiO4_liquid(liq)	9.03E+00	1900	1.00E+00					
MgAl2O4_spinel(s)	6.98E-01	1900	1.00E+00					
Fe3O4_liquid(liq)	6.77E-01	1900	1.00E+00					
DELTA_Cp	DELTA_H	DELTA_S	DELTA_G	DELTA_V				
J.K-1	J	J.K-1	J	dm3				
4.49E+01	2.26E+05	2.38E+02	-4.16E+05	1.30E-01				

جدول ۲ نمونه ای از نتایج به دست آمده از بسته EQUILIB مربوط به نمونه ۱ در دمای حرارت دهی 🗆 ۱۹۰۰

جدول ۳ انرژی مورد نیاز ( بر حسب ژول) برای گرم کردن یک گرم از ترکیب اکسیدی از دمای محیط تا دما کوره (T)

 SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	T(°C)
٨۴٢	۶۹۹	٩١١	٨٠٠
1114	٨٩٢	1189	1
1808	۱۰۸۶	14771	17
۱۵۹۹	1772	1898	14
1741	1479	1988	18
777.	1844	2222	۱۸۰۰
20.1	1878	۲۵۰۳	۲۰۰۰



شکل ۱ تغییرات آنتالپی در اثر فرایند تفجوشی نمونه های مختلف بر حسب دما برای ۱۰۰ گرم سنگ معدن منیزیت



شکل ۲ درصد افزایش آنتالپی بر حسب دما برای افزایش خلوص منیزیا از ۸۵٪ به ۱۰۰٪



شکل ۴ نمودار تغییر مقادیر وزنی ترکیبات اکسیدی شرکت کننده در واکنش (۱) بر حسب دمای تفجوشی



شکل ۶ نمودار تغییر مقادیر وزنی ترکیبات اکسیدی شرکت کننده در واکنش (۲) بر حسب دمای تفجوشی



شکل ۸ مقادیر گرمای مصرفی و خلوص MgO تولیدی در فرایند تفجوشی در دمای 🗆 ۱۹۰۰ بر حسب درصد وزنی CaO در سنگ معدن

تفجوشى:Sintering

منيزيت :Magnesite

مروينيت :Merwinite

فورستريت:Forsterite

مانتيسلايت:Monticellite

واژه نامه: