

بهینه‌سازی فرایند تجزیه قلیایی کنسانتره ایلمنیت کهنوج به منظور تولید دی اکسید تیتانیوم

وحیده شجاعی^۱، علی محبی^۲، مهین شفیعی^۳، محمد رنجبر^{۴*}

^۱ دانشجوی دکتری فرآوری مواد معدنی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، دانشکده فنی و مهندسی، بخش مهندسی معدن vahideh.shojaei@yahoo.com
^۲ استاد دانشگاه شهید باهنر کرمان، دانشکده فنی و مهندسی، بخش مهندسی شیمی amohebbi@uk.ac.ir
^۳ دانشیار دانشگاه شهید باهنر کرمان، دانشکده فنی و مهندسی، بخش مهندسی شیمی m.schaffie@uk.ac.ir
^۴ استاد دانشگاه شهید باهنر کرمان، دانشکده فنی و مهندسی، بخش مهندسی معدن m.ranjbar@uk.ac.ir

(دریافت ۱۳ مهر ۹۲، ۱۰ اردیبهشت ۹۳)

چکیده

در این پژوهش، کارایی روش تجزیه قلیایی برای غنی‌سازی کنسانتره ایلمنیت مجتمع تیتانیوم کهنوج جهت تولید رنگدانه بررسی شد. برای این منظور، ابتدا تأثیر پارامترهای عملیاتی شامل دما، نسبت آلکالی به ایلمنیت و سرعت هم‌زدن بر نرخ استخراج تیتانیوم در مرحله تجزیه ایلمنیت در قالب یک طرح آزمایشی فاکتوربلی کامل ارزیابی و با استفاده از نرم‌افزار Design Expert و در سطح اعتماد ۹۵٪ به روش آنالیز واریانس (ANOVA) تحلیل گردید. نتایج نشان داد که دما بیشترین تأثیر را بر میزان استخراج دارد و با افزایش آن، نرخ استخراج به میزان قابل توجهی افزایش یافت. تحت شرایط بهینه، یعنی دمای ۲۲۰°C، نسبت آلکالی به ایلمنیت ۹ و سرعت هم‌زدن ۸۰۰ rpm، درصد استخراج ۹۷٪ حاصل و تیتانیوم به صورت تیتانات پتاسیم از ایلمنیت جدا شد. با لیچینگ تیتانات پتاسیم حاصل از مرحله اول توسط اسید کلریدریک و سپس هیدرولیز محلول، دی اکسید تیتانیوم با عیار ۹۵٪ حاصل شد. نتایج موفقیت‌آمیز این پژوهش، نوید پتانسیل بالقوه روش تجزیه قلیایی در تولید دی اکسید تیتانیوم از کنسانتره مجتمع تیتانیوم کهنوج را می‌دهد.

کلمات کلیدی

ایلمنیت، کهنوج، تجزیه قلیایی، لیچینگ، تیتانات پتاسیم، دی اکسید تیتانیوم

۱- مقدمه

تیتانیوم از عناصر بسیار با اهمیت در صنعت است. مهمترین کانی‌های تأمین کننده تیتانیوم روتیل، سودوروتیل و ایلمنیت هستند که از نظر فراوانی، ایلمنیت (FeO.TiO_2) مهمترین کانی حاوی تیتانیوم محسوب می‌شود [۱، ۲]. تیتانیوم و ترکیبات آن بویژه دی اکسید تیتانیوم به دلیل پایداری شیمیایی، حرارتی و خواص ویژه الکتریکی، مکانیکی و نوری در بسیاری از صنایع مهم مانند تولید جاذب، ظروف چینی، کاغذ، پلاستیک، کاتالیست و لوازم آرایشی بکار گرفته می‌شوند [۳-۵]. با توسعه کاربرد تیتانیوم در صنایع مختلف، ذخایر روتیل جوابگوی نیازها نبوده و تلاش‌ها به سمت غنی‌سازی ایلمنیت، سوق داده شده است.

مطالعات بسیاری بر روی غنی‌سازی ایلمنیت و تولید دی اکسید تیتانیوم صورت گرفته است که به طور خلاصه می‌توان آنها را در دو گروه پیرومتالورژی و هیدرومتالورژی بررسی نمود. در روش پیرومتالورژی، برای جداسازی آهن، ایلمنیت احیا و ذوب می‌شود تا سرباره غنی از تیتانیوم حاصل شود. در روش‌های هیدرومتالورژی، برای غنی‌سازی ایلمنیت و تولید روتیل مصنوعی از اسید کلریدریک یا سولفوریک غلیظ به عنوان عامل لیچینگ استفاده می‌شود [۳، ۶-۹]. در هر دو روش معایبی از قبیل مصرف بالای انرژی، خطرات خوردگی زیاد، شرایط عملیاتی سخت و شدید و مناسب نبودن از لحاظ زیست محیطی وجود دارد [۵، ۶، ۱۰]. بنابراین، ابداع فرایندهای جدید که از لحاظ زیست محیطی نیز مناسب باشد، بسیار مورد توجه محققین قرار گرفته است.

در این راستا اخیراً روش جدیدی توسط انسیتو مهندسی فرایند در آکادمی علوم چین ارائه شده است [۶، ۱۱-۱۳]. اساس این روش اکسیداسیون در محیط نمک شبه مذاب (Sub Molten Salt) قلیایی در فشار اتمسفر است. محیط نمک شبه مذاب (SMS)، سیستم چند جزئی متشکل از هیدروکسیدهای فلزی آلکالی با غلظت بسیار بالا است. این محیط قادر به ایجاد آنیون اکسیژن با فعالیت بالا است که در نتیجه سبب شدت بخشیدن به انجام واکنش و فرایند انتقال جرم می‌شود. به عنوان مثال در محیط SMS هیدروکسید پتاسیم، در محلول آبی با حضور اکسیژن، KOH به کاتیون K^+ و آنیون هیدروکسید OH^- (معادله (۱)) یونیزه می‌شود. سپس عامل هیدروکسیل به مولکول آب و آنیون O^{2-} (معادله (۲)) تجزیه می‌شود. آنیون

اکسیژن با ترکیب با مولکول اکسیژن (O_3^{2-}) فعالتر می‌شود (معادله (۳)) [۱۴]:



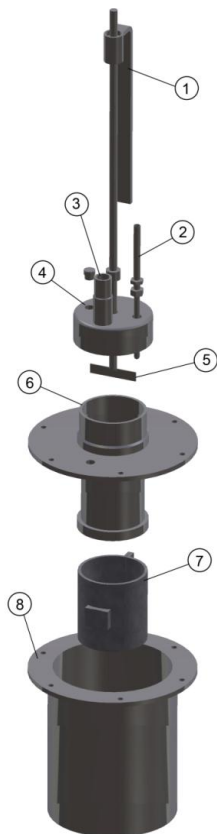
محیط SMS مزایای بسیاری جهت استفاده در فرایندهای هیدرومتالورژیکی دارد. استفاده از این روش به منظور فرآوری کنسارهای آموتر جهت استخراج فلزات با ارزش آنها مانند کروم، آلومینیوم، تیتانیوم، نیوبیوم، تانتالیوم و سایر فلزات آموتر موفقیت‌آمیز بوده است [۶، ۱۵-۲۰]. ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی محیط SMS مانند غلظت بالای آلکالی (بیش از ۵۰٪)، دمای جوش بالا و قدرت یونی بالا، سبب دستیابی به فرایند بی‌خطر و سازگار با محیط زیست در عملیات صنعتی می‌شود، ضمن اینکه چنین محیطی دارای فشار بخار کم، سیالیت عالی، فعالیت بالا و قابلیت کنترل آسان است. در واقع حضور محیط SMS باعث می‌شود که تجزیه کانه کارتر و آسانتر شود. ضریب متوسط فعالیت یونی بالا و غلظت بالای آنیون قابل حل اکسیژن، این امکان را فراهم می‌آورد که انتقال آنیون اکسیژن در سطح کانی آسان شود، در ساختار سطح کانی تغییر بیشتری حاصل گردد، فرایند تجزیه ذرات کانی شدت بخشیده شود و نرخ تبدیل جزء مورد نظر، افزایش قابل توجه و نزدیک به ۱۰۰٪ پیدا کند [۱۴].

روش‌های مرسوم غنی‌سازی ایلمنیت، عموماً شامل انجام فرایند تشویه در دمای بالا ($1000-800^\circ\text{C}$) و سپس لیچینگ اسیدی تحت فشار می‌باشند. اما در روش نمک شبه مذاب، تجزیه قلیایی که در واقع جایگزین روش تشویه ایلمنیت در دمای بالا شده است، در شرایط بسیار معتدل‌تر شامل دمای نسبتاً پایین ($240-150^\circ\text{C}$) و فشار اتمسفر انجام شود در حالی که نرخ تجزیه ایلمنیت نیز بالا است. این نوع تجزیه سبب می‌شود که فرایند لیچینگ اسیدی نیز تحت فشار اتمسفر و در دمایی پایین‌تر از روش‌های متداول صورت گیرد. بنابراین مصرف انرژی فرایند جدید کمتر از فرایندهای موجود بوده و پتانسیل کاربردی بسیار بالایی دارد [۶، ۱۱]. در ایران کارهای متعددی بر روی غنی‌سازی ایلمنیت صورت گرفته است [۲۷-۲۱]، اما تا کنون به طور جدی و توسط روش‌های جدید و با صرفه بررسی نشده است. در همین راستا و با توجه به مزایای روش جدید

جدول ۱- نتایج آنالیز شیمیایی نمونه ایلمنیت (wt.%)

V ₂ O ₅	P ₂ O ₅	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂
۰/۲	۰/۱۷	۷/۲۸	۱/۶۰	۳۹/۱۶	۴۳/۶۱
Na ₂ O	CaO	MnO	Al ₂ O ₃	MgO	Ce ₂ O ₃
۰/۲۳	۱/۹۰	۱/۰۵	۱/۹۴	۲/۰۱	۰/۰۳

با توجه به نتایج ارائه شده در جدول مشاهده می‌شود که کنسانتره به طور عمده از TiO₂ (۴۳/۶۱٪) و FeO (۳۹/۱۶٪) تشکیل شده است. برای انجام آزمایش‌های تجزیه، از راکتور با جنس استیل ۳۱۶L و حجم ۳۰۰ml، مجهز به ترموکوپل، همزن مکانیکی و کندانسور استفاده شد (شکل ۳). فرایند لیچینگ نیز در بالن ولف دو دهانه به حجم ۵۰۰ml و با استفاده از هات پلیت با همزن مغناطیسی و کندانسور انجام شد.



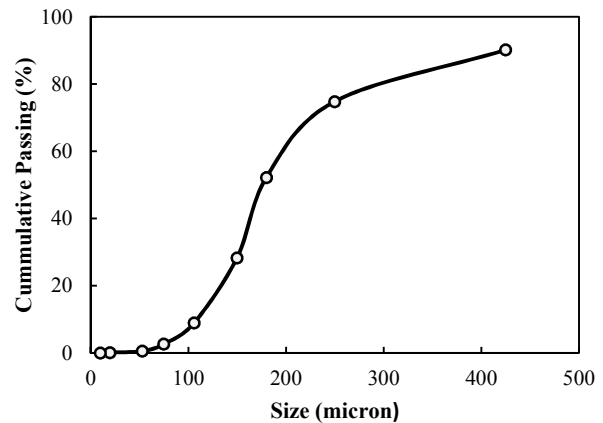
شکل ۳- راکتور مورد استفاده جهت انجام آزمایش‌های تجزیه: (۱) پایه همزن، (۲) ترموکوپل، (۳) محل اتصال کندانسور، (۴) محل نمونه‌گیری، (۵) همزن مکانیکی، (۶) محفظه واکنش، (۷) المنت، و (۸) محفظه خارجی

تجزیه ایلمنیت توسط آلکالی غلیظ، بررسی امکان استفاده از این روش برای تولید دی اکسید تیتانیوم از کنسانتره ایلمنیت مجتمع تیتانیوم کهنوج از اهداف اصلی این تحقیق است. در این راستا، پارامترهای مؤثر در فرایند تجزیه، بررسی و با استفاده از طرح فاکتوریل کامل بهینه‌سازی شدند. سپس محصول بهینه فرایند تجزیه، تحت لیچینگ اسیدی قرار گرفت و در نهایت دی اکسید تیتانیوم تولید شد.

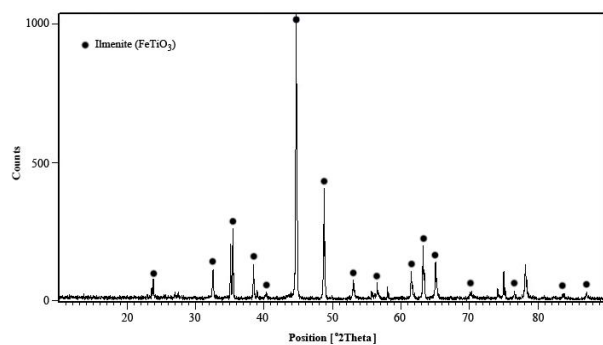
۲- روش و مراحل تحقیق

۲-۱- مواد و تجهیزات

برای انجام آزمایش‌ها از کنسانتره ایلمنیت مجتمع تیتانیوم کهنوج استفاده شد. توزیع دانه‌بندی کنسانتره در شکل ۱ آورده شده است. با توجه به منحنی مشاهده می‌شود که d₈₀ کنسانتره ۳۰۰ میکرون است. آنالیز مینرالوژیکی کنسانتره (شکل ۲) توسط دستگاه XRD (PHILIPS, XPERT-MPD SYSTEM) انجام شد. نتایج نشان داد که تنها فاز موجود، ایلمنیت (FeTiO₃) است. ترکیب شیمیایی کنسانتره توسط آنالیز XRF تعیین و در جدول ۱ ارائه شده است.



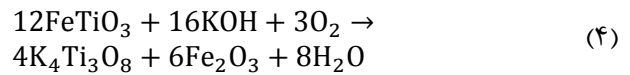
شکل ۱- توزیع دانه‌بندی کنسانتره تیتانیوم کهنوج



شکل ۲- الگوی XRD نمونه کنسانتره ایلمنیت

۲-۲- طراحی و انجام آزمایش‌ها

ایلمنیت و محلول هیدروکسید پتاسیم طبق معادله ۴ با یکدیگر واکنش داده و تولید خمیر قهوه‌ای رنگ تیتانات پتاسیم و اکسید آهن می‌کنند:



با توجه به انحلال آسانتر تیتانات پتاسیم نسبت به ایلمنیت، سعی بر این است تا شرایط به گونه‌ای تنظیم شود که بیشترین مقدار تیتانیوم استخراج و تبدیل به تیتانات پتاسیم گردد. پارامترهای مؤثر بر نرخ استخراج تیتانیوم پیرو مطالعات کتابخانه‌ای انتخاب شدند [۳، ۴، ۶]. بر این اساس دما، نسبت آلكالی به ایلمنیت (L/S) و سرعت همزدن به عنوان پارامترهای مؤثر در دو سطح مورد بررسی قرار گرفتند. جدول ۲ پارامترهای آزمایشی و سطوح آنها را برای تجزیه ایلمنیت نشان می‌دهد. سایر شرایط آزمایش شامل زمان ۳ ساعت و غلظت هیدروکسید پتاسیم ۸۴٪ وزنی، ثابت نگه داشته شدند.

جدول ۲- عوامل و سطوح طرح آزمایشی مورد استفاده در پژوهش

کد انتخابی	پارامتر	واحد	سطوح
پارامتر			۱ -۱
A	دما	°C	۲۲۰ ۱۸۰
B	نسبت آلكالی به ایلمنیت	-	۹ ۷
C	سرعت همزدن	rpm	۱۲۰۰ ۸۰۰

تعداد آزمایش‌های مورد نیاز برای بهینه‌سازی سطوح بر اساس طرح فاکتوربلی کامل تعیین شد. طرح فاکتوربلی یک روش مهم برای تعیین تأثیرات چندین متغیر روی پاسخ است. با استفاده از این طرح علاوه بر تأثیر فاکتورهای اصلی (برای هر مستقل)، تأثیرات متقابل نیز مورد بررسی قرار می‌گیرند [۲۸]. در واقع طرح فاکتوربلی کامل همه شرایط ممکن را مورد بررسی قرار می‌دهد؛ بنابراین اگر تعداد متغیرها زیاد باشند، استفاده از این طرح مشکل خواهد بود. بهترین حالت استفاده از این طرح زمانی است که تعداد متغیرها بین ۱ الی ۳ باشد [۲۹].

در این پژوهش، طراحی و آنالیز داده‌ها توسط نرم افزار Design Expert نسخه 7.1.5 انجام شد. در جدول ۳ ماتریس طرح مورد استفاده نشان داده شده است. آزمایش‌ها به صورت

تصادفی انجام شدند تا خطاهای سیستماتیک به حداقل برسند. برای تعیین خطا، هر آزمایش دو مرتبه تکرار شد. در هر آزمایش ۱۲ گرم ایلمنیت با مقدار مشخص محلول KOH به راکتور وارد و فرایند به مدت سه ساعت تحت شرایط همزدن و دمای مشخص انجام شد.

۲-۳- تعیین نرخ استخراج تیتانیوم

به منظور تعیین نرخ تبدیل تیتانیوم موجود در ایلمنیت به تیتانات پتاسیم (نرخ استخراج)، در فواصل زمانی مشخص حدود ۱ گرم نمونه گرفته شد. پس از شستشو، فیلتراسیون و خشک کردن، نمونه‌ها در اسید کلریدریک حل شدند. محتوای تیتانیوم محلول‌ها با استفاده از معرف تیرون (دی‌سدیم ۲و۱ دی هیدروکسی بنزن ۵و۳ دی‌سولفونات) و توسط دستگاه UV-Visible spectrophotometer مدل Carry اندازه‌گیری شد. این معرف با تیتانیوم در محدوده pH بین ۴/۳ تا ۹/۶ کمپلکس پایدار و زرد رنگ تشکیل می‌دهد. حداکثر جذب این کمپلکس در ۳۸۰ نانومتر است [۳۰-۳۲]. با توجه به انحلال نمونه‌ها توسط اسید کلریدریک، pH محلول در محدوده اسیدی قرار دارد. برای افزایش pH و قرار دادن آن در محدوده مورد نظر از بافر اسید استیک و استات سدیم استفاده شد. پس از اندازه‌گیری تیتانیوم محلول، نرخ استخراج تیتانیوم با استفاده از فرمول ذیل محاسبه شد [۳۳]:

$$X_{Ti} = \frac{VM_{Ti}}{m_p \frac{G_i}{G_t} C_{Ti}} \times 100\% \quad (۵)$$

که در آن

$$X_{Ti} = \text{نرخ تبدیل Ti از FeTiO}_3 \text{ به K}_4\text{Ti}_3\text{O}_8 (\%)$$

$$M_{Ti} = \text{غلظت Ti در محلول HCl پس از انحلال تیتانات پتاسیم (g/L)}$$

$$G_t = \text{جرم کل محصول تولید شده (g)}$$

$$G_i = \text{جرم کل ایلمنیت (g)}$$

$$m_p = \text{جرم نمونه گرفته شده از واکنش (g)}$$

$$C_{Ti} = \text{درصد Ti در ایلمنیت (Wt.\%)}$$

$$V = \text{حجم محلول HCl مورد استفاده برای انحلال نمونه حاوی تیتانات پتاسیم (L)}$$

جدول ۳- شرایط انجام آزمایش بر اساس طرح فاکتوریلی کامل

شماره آزمایش	متغیرهای کدگذاری شده			متغیرهای واقعی		
	A:دما	B:L/S	C:همزدن	A:دما	B:L/S	C:همزدن
۱	۱	۱	-۱	۲۲۰	۹	۸۰۰
۲	-۱	۱	۱	۱۸۰	۹	۱۲۰۰
۳	۱	۱	-۱	۲۲۰	۹	۸۰۰
۴	-۱	۱	۱	۱۸۰	۹	۱۲۰۰
۵	۱	-۱	-۱	۲۲۰	۷	۸۰۰
۶	۱	۱	۱	۲۲۰	۹	۱۲۰۰
۷	-۱	-۱	-۱	۱۸۰	۷	۸۰۰
۸	۱	-۱	۱	۲۲۰	۷	۱۲۰۰
۹	۱	۱	۱	۲۲۰	۹	۱۲۰۰
۱۰	۱	-۱	-۱	۲۲۰	۷	۸۰۰
۱۱	-۱	۱	-۱	۱۸۰	۹	۸۰۰
۱۲	-۱	۱	-۱	۱۸۰	۹	۸۰۰
۱۳	-۱	-۱	۱	۱۸۰	۷	۱۲۰۰
۱۴	-۱	-۱	۱	۱۸۰	۷	۱۲۰۰
۱۵	-۱	-۱	-۱	۱۸۰	۷	۸۰۰
۱۶	۱	-۱	۱	۲۲۰	۷	۱۲۰۰

۳- ارائه و تحلیل نتایج

۳-۱- آنالیز واریانس

تحلیل نتایج طراحی آزمایش‌ها به روش آنالیز واریانس (ANOVA) در سطح اعتماد ۹۵٪ انجام شد. در روش آنالیز واریانس، مقدار $Prob>F$ کمتر از ۰/۰۵ نشان‌دهنده این است که پارامتر مورد بررسی تأثیر بارز بر پاسخ دارد. احتمال بیش از ۰/۱ معمولاً به عنوان بارز نبودن شناخته می‌شود. با توجه به نتایج آنالیز واریانس مشخص شد که تأثیر پارامترهای A، B، C، AB و ABC بارز است. بنابراین برای ارائه مدل دارای بیشترین تطابق با داده‌ها، عبارتهای بدون تأثیر بارز (AC و BC) از مدل حذف شدند. این مطلب را می‌توان بر اساس نمودار Half-Normal به خوبی توضیح داد. این نمودار بارز بودن پارامترها را به صورت گرافیکی نمایش می‌دهد که در آن خط مورب نشان دهنده توزیع نرمال است. از آنجا که تأثیر پارامترهای A، B، C، AB و ABC در امتداد خط قرار نگرفته‌اند (شکل ۴)، بنابراین از لحاظ آماری بارز می‌باشند. در این نمودار فاکتور A بیشترین تأثیر را دارد زیرا بیشترین فاصله

را از خط دارد. جدول ۴ نتایج جدید آنالیز واریانس را نشان می‌دهد که با حذف پارامترهای غیر بارز از مدل حاصل شده‌اند. پارامترهای باقیمانده در مدل جدید همگی بارز بوده و با توجه به F-Value (۱۶۹/۲۴) مشخص می‌شود که مدل قابلیت تخمین نتایج را در محدوده مورد بررسی به خوبی دارا می‌باشد. عبارت Lack of fit نشان‌دهنده تغییرات داده‌ها در اطراف مدل منطبق شده است. اگر مدل با داده‌ها انطباق خوبی نداشته باشد، این پارامتر بارز خواهد بود. غیر بارز بودن این عبارت نیز دلیل دیگری برای اثبات صحت مدل ارائه شده است. سایر تخمین‌گرهای آماری مورد استفاده برای مقایسه مدل در جدول ۵ آورده شده‌اند. عبارت Std. Dev. نشان‌دهنده میزان انحراف استاندارد خطا در طرح است و کوچک بودن این عبارت نشان از خطای کم دارد. نزدیک بودن مقادیر R-Squared و Adj R-Squared بیانگر این است که تغییرات در مقادیر مشاهده شده را به خوبی می‌توان با مدل انتخابی، توصیف نمود. این نکته، در شکل ۵ به صورت گرافیکی آورده شده است.

جدول ۴- جدول آنالیز واریانس برای مدل انتخابی

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	Prob>F
مدل	۱۲۹۳۰/۶۰	۵	۲۵۸۶/۱۲	۱۶۹/۲۴	۰/۰۰۰۱
A	۱۲۰۶۳/۷۳	۱	۱۲۰۶۳/۷۳	۷۸۹/۴۶	۰/۰۰۰۱
B	۹۳/۹۰	۱	۹۳/۹۰	۶/۱۴	۰/۰۳۲۶
C	۸۰/۸۲	۱	۸۰/۸۲	۵/۲۹	۰/۰۴۴۳
AB	۵۶۹/۰۶	۱	۵۶۹/۰۶	۳۷/۲۴	۰/۰۰۰۱
ABC	۱۲۳/۱۰	۱	۱۲۳/۱۰	۸/۰۶	۰/۰۱۷۶
Residual	۱۵۲/۸۱	۱۰	۱۵/۲۸		
Lack of Fit	۷۳/۱۵	۲	۳۶/۵۸	۳/۶۷	۰/۰۷۳۸
Pure Error	۷۹/۶۶	۸	۹/۹۶		
Core Total	۱۳۰۸۳/۴۱	۱۵			

با توجه به نمودار مشاهده می‌شود که رابطه خطی قابل توجهی بین نتایج آزمایشگاهی و مقادیر پیش‌بینی شده وجود دارد. مقدار squared-R نیز این انطباق را تأیید می‌نماید. مقدار Pred R-Squared نشان می‌دهد که مدل پاسخ داده‌های جدید را با احتمال ۰/۹۷/۰۱ به درستی پیش‌بینی می‌کند. مقدار Adeq Precision برای مقایسه محدوده مقادیر پیش‌بینی شده در نقطه طراحی و میانگین خطای پیش‌بینی شده استفاده می‌شود. مقدار حاصل شده (۳۰/۲۴۱) بیش از ۴ است بنابراین مدل اجازه پیش‌بینی در فضای طراحی شده را دارد. با توجه به نتایج آزمایش‌ها می‌توان مدل ارائه شده برای تجزیه ایلمنیت را به این صورت نوشت:

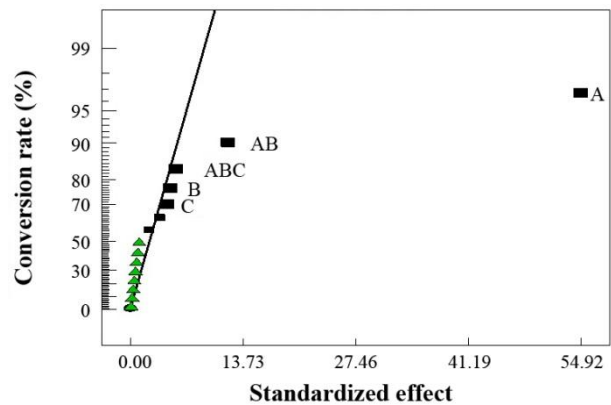
$$Y = 58.36 + 27.46(A) + 2.42(B) - 2.25(C) + 5.96(AB) + 2.77(ABC) \quad (۶)$$

نمودار Pareto (شکل ۶) اهمیت نسبی تأثیرات اصلی و متقابل را نشان می‌دهد. خط افقی در این نمودار حداقل میزان بارز بودن یک تأثیر را در سطح اعتماد ۹۵٪ نشان می‌دهد. از آنجا که هر تأثیری که از خط مرجع عبور کند، به صورت بالقوه بارز و مهم است. بنابراین، تنها پارامترهای A، AB، ABC، B و C بارز می‌باشند که به ترتیب بیشترین تأثیر را بر پاسخ دارند.

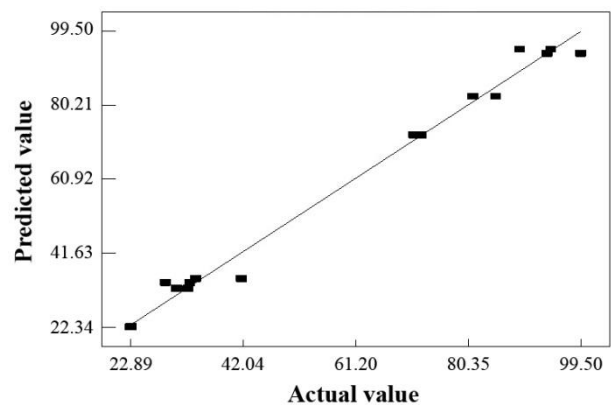
۳-۲- تأثیر پارامترهای اصلی

۳-۲-۱- تأثیر دما

دما بیشترین تأثیر را بر میزان استخراج تیتانیوم توسط محلول هیدروکسید پتاسیم دارد. شکل ۷ نحوه تأثیر این متغیر بر پاسخ را نشان می‌دهد. در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و پس



شکل ۴- نمودار Half-Normal برای تعیین فاکتورهای اصلی

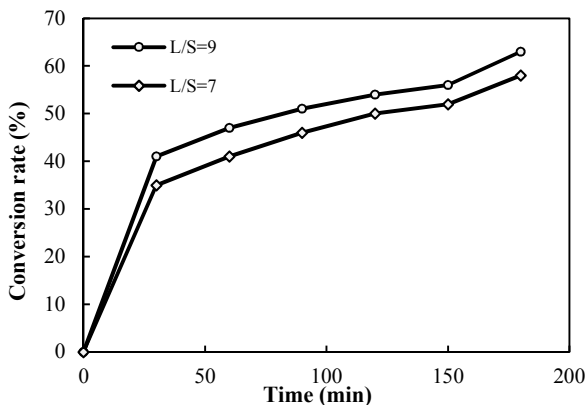


شکل ۵- نمودار مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده برای تجزیه ایلمنیت

جدول ۵- مشخصات آماری مدل ارائه شده توسط نرم افزار

Std. Dev.	۳/۹۱	R-Squared	۰/۹۸۸۳
Mean	۵۸/۳۶	Adj R-Squared	۰/۹۸۲۵
C.V. %	۶/۷۰	Pred R-Squared	۰/۹۷۰۱
PRESS	۳۹۱/۱۹	Adeq Precision	۳۰/۲۴۱

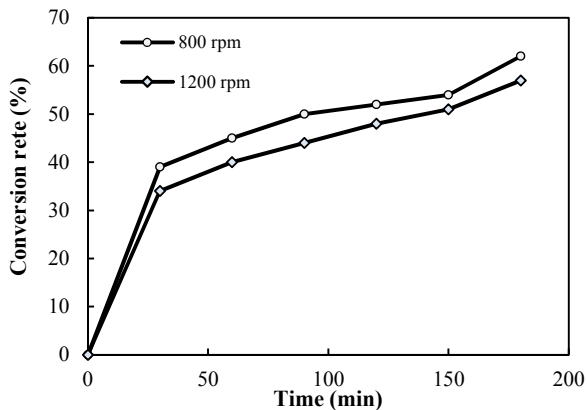
این متغیر نسبت ۷ و بیش از مقدار استوکیومتری است (ایلمنیت حاوی ناخالصی‌هایی است که با هیدروکسید پتاسیم واکنش می‌دهند، لذا این مقدار بیش از نیاز در نظر گرفته شده است تا واکنش بطور کامل انجام شود). با توجه به شکل ۸ مشاهده می‌شود که بهترین نتیجه در نسبت مایع به جامد ۹ حاصل شده است.



شکل ۸- تأثیر نسبت آلكالی به ایلمنیت (L/S) بر نرخ استخراج تیتانیوم (دمای ۲۲۰°C، دور همزن ۸۰۰rpm)

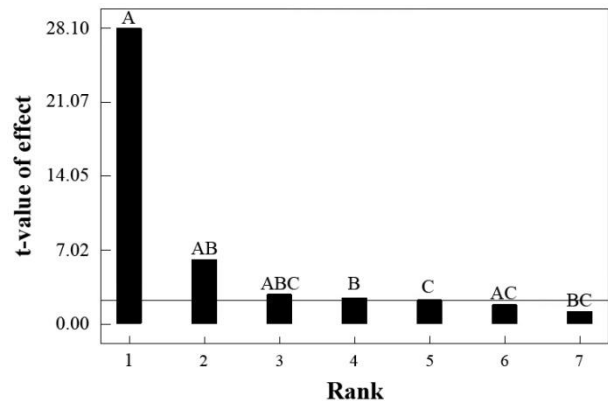
۳-۲-۳- تأثیر سرعت همزدن

با افزایش سرعت همزدن نرخ استخراج کاهش می‌یابد (شکل ۹). افزایش سرعت همزدن از یک طرف باعث افزایش پراکندگی ایلمنیت و کاهش ضخامت لایه مرزی در سطح ایلمنیت می‌شود که عملاً باید به دلیل افزایش نرخ انتقال جرم واکنشگرها و محصولات، نرخ استخراج بیشتری به همراه داشته باشد. در دور همزدن مورد استفاده، اصولاً لایه مرزی به حداقل خود رسیده است و انتظار افزایش سرعت به دلیل کاهش ضخامت منتفی است. از طرف دیگر به دلیل حجم کم راکتور

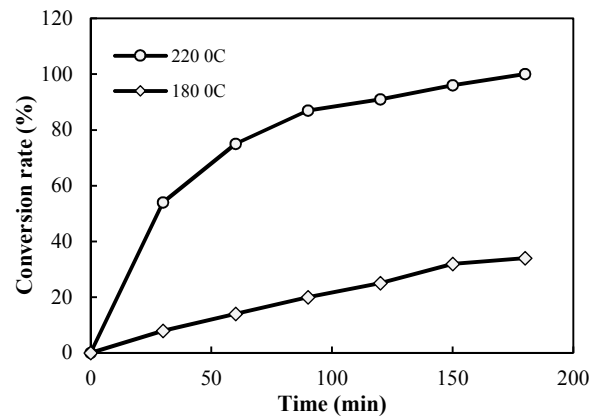


شکل ۹- تأثیر سرعت همزدن بر نرخ استخراج تیتانیوم (دمای ۲۲۰°C، نسبت آلكالی به ایلمنیت ۹)

از گذشت ۳ ساعت از انجام واکنش، حداکثر ۳۴٪ تیتانیوم از ایلمنیت به صورت تیتانات پتاسیم استخراج می‌شود. در صورتی که با افزایش دمای واکنش به ۲۲۰ درجه، میزان استخراج تیتانیوم نیز افزایش یافته و به مقدار حدود ۹۷٪ می‌رسد. افزایش نرخ استخراج به این دلیل است که با افزایش دما سرعت اکسیداسیون افزایش، ویسکوزیته محیط کاهش، ضریب نفوذ افزایش و در مجموع نرخ واکنش افزایش می‌یابد. این جمع‌بندی مشابه نتایج ارائه شده توسط Zheng و همکاران در خصوص تأثیر دما بر روی نرخ استخراج کروم می‌باشد [۲۰].



شکل ۶- نمودار Pareto تأثیرات استاندارد شده برای تجزیه ایلمنیت ($\alpha=0.05$)



شکل ۷- تأثیر دمای واکنش بر نرخ استخراج تیتانیوم (نسبت آلكالی به ایلمنیت ۹، دور همزن ۸۰۰rpm)

۳-۲-۳- تأثیر نسبت آلكالی به ایلمنیت

نسبت آلكالی به ایلمنیت، نیز از پارامترهای مهم عملیاتی می‌باشد. با افزایش این نسبت نرخ تبدیل افزایش یافته است زیرا نه تنها دانسیته مواد معلق، بلکه ویسکوزیته سیستم نیز کاهش و در نتیجه مقاومت انتقال جرم در سطح مشترک جامد- مایع کاهش می‌یابد. کمترین مقدار مورد استفاده برای

جرم و قوانین سرعت و انتقال جرم است. این روابط برای ذرات کروی به این صورت می‌باشند:

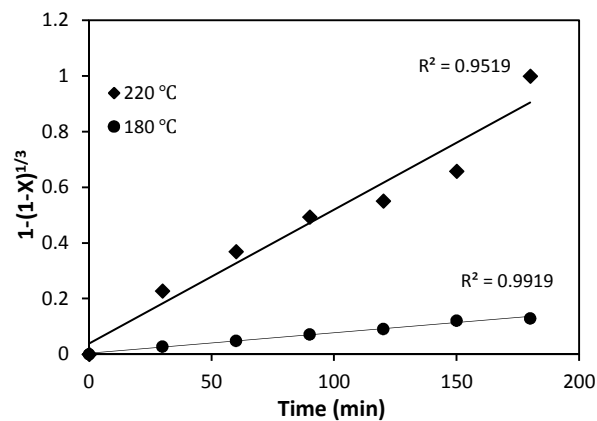
- چنانچه سرعت واکنش توسط نفوذ سیال از لایه محصول کنترل شود، معادله ۷ بیانگر نرخ استخراج است:

$$1 + 2(1 - X) - 3(1 - X)^{2/3} = \frac{6bMDC_A t}{\rho r^2} = k_1 t \quad (۷)$$

- در صورتی که پیشرفت واکنش از طریق مقاومت واکنش شیمیایی سطحی کنترل شود، معادله ۸ می‌تواند بیان‌کننده نرخ استخراج واکنش باشد [۳۴]:

$$1 - (1 - X)^{1/3} = MK_C C_A t / \rho r = k_2 t \quad (۸)$$

که X کسری از جامد است که در زمان t واکنش داده، D ضریب دیفیوژن یا نفوذ ($m^2 \cdot min^{-1}$)، K_C ثابت سینتیک مرتبه اول ($m \cdot min^{-1}$)، M وزن مولکول جامد ($mol^{-1} \cdot kg$)، C_A غلظت هیدروکسید پتاسیم ($mol \cdot m^{-3}$)، ρ دانسیته ذرات ($kg \cdot m^{-3}$)، b ضریب استوکیومتری، t زمان واکنش، r شعاع اولیه ذره (m)، K_1 و K_2 ثابتهای نرخ واکنش ($m \cdot min^{-1}$) هستند. برای بررسی میزان تطابق فرایند استخراج با مکانیزم مورد نظر، نمودارهای مربوط برای دو مکانیزم و دماهای ۱۸۰ و ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد رسم شد. نتایج نشان داد که فرایند با مدل کنترل شیمیایی تطابق بالایی دارد که نمودار آن در شکل ۱۱ نشان داده شده است. بنابراین فرایند تجزیه ایلمنیت توسط هیدروکسید پتاسیم از نوع هسته کوچک شونده و کنترل شیمیایی است.

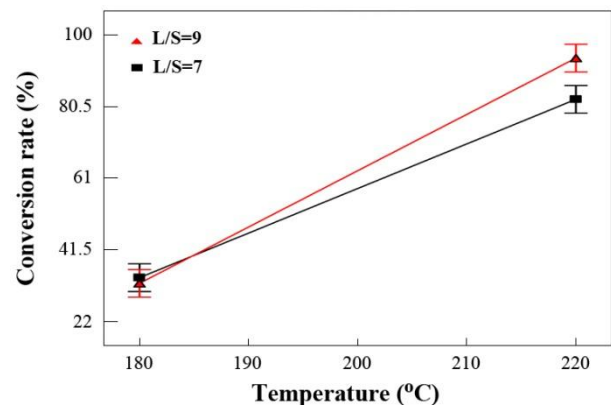


شکل ۱۱- رسم $1-(1-X)^{1/3}$ نسبت به زمان در دماهای ۱۸۰ و ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد

(۳۰۰ میلی‌لیتر)، افزایش سرعت همزدن تا ۱۲۰۰ rpm، ایجاد آشفته‌گی در راکتور و نامتعادل شدن شرایط را به همراه دارد که باعث کاهش نرخ استخراج می‌گردد. بنابراین، نرخ استخراج در سرعت ۸۰۰ rpm بیشتر است.

۳-۳- تأثیر متقابل پارامترها

نتایج آنالیز واریانس نشان می‌دهد که تنها تأثیر متقابل دو پارامتر A (دما) و B (نسبت آلکالی به ایلمنیت) بارز است. این تأثیر در شکل ۱۰ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که در دمای ۱۸۰°C افزایش نسبت آلکالی به ایلمنیت تأثیری بر نرخ استخراج ندارد زیرا در دمای پایین، میزان L/S برای انجام واکنش کافی است. اما در دمای ۲۲۰°C، با تغییر این نسبت از مقدار ۷ به ۹ به دلیل اینکه سرعت واکنش بیشتر می‌شود (واکنش کنترل شیمیایی)، بنابراین در آن واحد نیاز به مقدار KOH بیشتری برای انجام واکنش است و بنابراین، افزایش نسبت L/S باعث افزایش بازیابی می‌شود.



شکل ۱۰- تأثیر متقابل دما و نسبت آلکالی به ایلمنیت بر نرخ استخراج تیتانیوم (دور همزن ۸۰۰ rpm)

۳-۴- تعیین مرحله کنترل‌کننده واکنش

برای تعیین مرحله کنترل‌کننده واکنش، با فرض اینکه روابط ریاضی مدل هسته کوچک‌شونده با شرایط پیشرفت واکنش مشابه هستند و همچنین ذرات ایلمنیت کروی، همگن و غیرمتخلخل و واکنش میان هیدروکسید پتاسیم و ایلمنیت از مرتبه اول است، مکانیزم حاکم بر واکنش را می‌توان بررسی کرد. روش متداول برای این منظور، قراردادن داده‌های آزمایشی در روابط ریاضی مربوط به میزان پیشرفت واکنش بر حسب زمان و بررسی میزان انطباق با معادلات به دست آمده از موازنه

انجام شد. طی فرایند لیچینگ، تیتانیوم و آهن موجود در محصول میانی حل شده و وارد محلول می‌شوند. پس از اتمام فرایند لیچینگ، محلول حاصل فیلتر شد و سپس، در دمای 110°C ، زمان ۵ ساعت و pH ۱/۱ تحت هیدرولیز قرار گرفت. در اثر فرایند هیدرولیز، تیتانیوم محلول به $\text{TiO} \cdot (\text{OH})_2$ تبدیل می‌شود که به صورت رسوب سفید رنگ در محلول ظاهر می‌شود. پس از جداسازی، تکلیس و شستشو رسوب حاصل از هیدرولیز، دی اکسید تیتانیوم با عیار ۹۵٪ تولید شد.

۴- نتیجه‌گیری

به طور کلی یافته‌های این پژوهش را می‌توان در موارد زیر خلاصه نمود:

- با توجه به قابلیت‌ها و برتری‌های قابل توجه نسبت به سایر روش‌های فرآوری فلزات آموخته از جمله تیتانیوم، روش SMS نه تنها عملیات صنعتی را آسانتر می‌کند بلکه انجام واکنش و فرایند جداسازی را نیز شدت می‌بخشد.
- برای اولین بار در ایران، از روش SMS برای فرآوری کنسانتره ایلمنیت کهنوج استفاده شد. پارامترهای بخش اول (تجزیه ایلمنیت به تیتانات پتاسیم) این فرایند، با استفاده از طرح فاکتوریلی کامل بهینه‌سازی شدند. نتایج تحلیل‌های آماری نشان داد که دما بیشترین تأثیر را بر نرخ استخراج دارد. شرایط بهینه تجزیه، دمای 220°C ، نسبت آکالی به ایلمنیت ۹ و دور همزن 800rpm تعیین شد. تحت این شرایط تقریباً ۹۷٪ ایلمنیت به تیتانات پتاسیم تبدیل شد. در ادامه، لیچینگ و هیدرولیز محلول منجر به تولید دی اکسید تیتانیوم با عیار ۹۵٪ شد.
- در راستای بسترسازی برای ورود به مرحله نیمه صنعتی و صنعتی و جهت افزایش راندمان عملیات و عیار دی اکسید تیتانیوم تولیدی، ضروری است پارامترهای عملیاتی در مرحله لیچینگ و هیدرولیز نیز، بهینه‌سازی و همچنین توزیع سایر عناصر در محلول حاصل از لیچینگ و امکان بازیابی هیدروکسید پتاسیم بررسی شود.

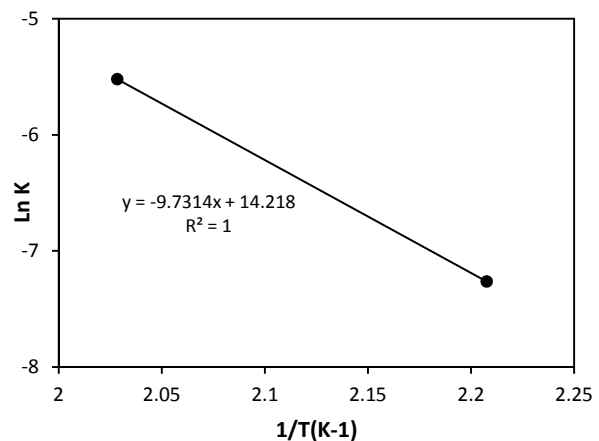
۵- مراجع

- [1] Nayl, A.A.; Awwad, N.S.; Aly, H.F.; 2009; "Kinetics of acid leaching of ilmenite decomposed by KOH, Part 2. Leaching by H_2SO_4 and $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ " Journal of Hazardous Materials 168, 793-799.
- [2] Mazzocchitti, G.; Giannopoulou, I.; Pnias, D.; 2009; "Silicon and aluminum removal from ilmenite

وابستگی سینتیک فرایند تجزیه به دما توسط معادله آرنیوس نشان داده می‌شود:

$$K = A \exp(-E_a/RT) \quad (9)$$

در این معادله، K ثابت سرعت (min^{-1})، A فاکتور تناوب (min^{-1})، E_a انرژی فعالسازی ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)، R ثابت جهانی گازها ($8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) و T دمای مطلق (K) است. با توجه به معادله ۹، چنانچه نمودار $\text{Ln}K$ بر حسب $1/T$ رسم شود، شیب نمودار تعیین‌کننده انرژی فعالسازی است. این نمودار برای فرایند تجزیه ایلمنیت در شکل ۱۲ رسم شده است. با توجه به شیب نمودار، مقدار انرژی فعالسازی $80/90 \text{ KJ/mol}$ تخمین زده شد. انرژی فعالسازی فرایندهای با مکانیزم نفوذ و واکنش شیمیایی متفاوت است. با توجه به مقدار انرژی فعالسازی، مکانیزم فرایند از نوع کنترل شیمیایی است. وابستگی شدید واکنش به تغییرات دما نیز دلیل دیگری بر مکانیزم کنترل شیمیایی فرایند تجزیه قلیایی کنسانتره ایلمنیت مجتمع تیتانیوم کهنوج است. البته باید خاطر نشان انجام فرایند در دماهای دیگر (بیش از دو دما)، سبب افزایش اطمینان در مورد تعیین مکانیزم کنترل واکنش خواهد شد.



شکل ۱۲- نمودار آرنیوس که نرخ واکنش را در برابر معکوس زمان نشان می‌دهد

۳-۵- تولید دی اکسید تیتانیوم

پس از تعیین و بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر در تجزیه ایلمنیت، نمونه‌ای از ایلمنیت تحت شرایط بهینه به تیتانات پتاسیم تبدیل و با استفاده از اسید کلریدریک لیچ شد. فرایند لیچینگ در دمای 97°C ، نسبت اسید به تیتانات ۵۰ و در زمان ۴ ساعت

- 327-332.
- [3] Nayl, A.A.; Aly, H.F.; 2009; "Acid leaching of ilmenite decomposed by KOH" Hydrometallurgy 97, 86-93.
- [4] Nayl, A.A.; Ismail, I.M.; Aly, H.F.; 2009; "Ammonium hydroxide decomposition of ilmenite slag" Hydrometallurgy 98, 196-200.
- [5] Xue, T.; Wang, L.; Qi, T.; Chu, J.; Qu, J.; Liu, C.; 2009; "Decomposition kinetics of titanium slag in sodium hydroxide system" Hydrometallurgy 95, 22-27.
- [6] Liu, Y.; Qi, T.; Chu, J.; Tong, Q.; Zhang, Y.; 2006; "Decomposition of ilmenite by concentrated KOH solution under atmospheric pressure" International Journal of Mineral Processing 81, 79-84.
- [7] Zhang, W.; Zhu, Z.; Cheng, C.Y.; 2011; "A literature review of titanium metallurgical processes" Hydrometallurgy 108, 177-188.
- [8] Lanyon, M.R.; Lwin, T.; Merritt, R.R.; 1999; "The dissolution of iron in the hydrochloric acid leach of an ilmenite concentrate" Hydrometallurgy 51 (3), 299-323.
- [9] Liang, B.; Li, C.; Zhang, C.G.; Zhang, Y.K.; 2005; "Leaching Kinetics of Panzihua ilmenite in sulfuric acid" Hydrometallurgy 76, 173-179.
- [10] Manhique, A.J.; Focke, W.W.; Madivate, C.; 2011; "Titania recovery from low-grade titaniferous minerals" Hydrometallurgy 109, 230-236.
- [11] Liu, Y.; Qi, T.; Zhang, Y.; 2006; "A novel way to synthesize potassium titanates" Materials Letter 60, 203-205.
- [12] Tong, Q.; Qi, T.; Liu, Y.; Wang, L.; Zhang, Y.; 2007; "Preparation of potassium titanate whiskers and titanium dioxide from titaniferous slag using KOH sub-molten salt method" Chinese Journal of Process Engineering 7(1), 85-89 (in Chinese).
- [13] Zhang, Y.; 2001; "The green process engineering science" Chinese Journal of Process Engineering 1(1), 10-15 (in Chinese).
- [14] Zhang, Y.; Li, Z.; Xu, H.; Zheng, S.; Qi, T.; Li, H.; 2008; "Sub-molten salt environmentally benign technology" Proceedings of the 100th AIChE Annual Meeting, Philadelphia.
- [15] Zhang, Yi.; Li, Z.H.; Qi, T.; Zheng, S.L.; Li, H.Q.; Xu, H.B.; 2005; "Green manufacturing process of chromium compounds" Environmental Progress 24(1), 44-50.
- [16] X, H.B.; Zheng, S.L.; Zhang, Y.; Li, Z.H.; Wang, Z.K.; 2005; "Oxidative leaching of a Vietnamese chromite ore in highly concentrated potassium hydroxide aqueous solution at 300 °C and atmosphere pressure" Minerals Engineering 18, 527-535.
- [17] Zhang, Yi.; Li, Z.H.; Qi, T.; Wang, Z.K.; Zheng, S.L.; 1999; "Green chemistry of chromate cleaner production" Chinese Journal of Chemistry 17(3), 258-266.
- [18] Zhang, Yi.; Li, Z.H.; Wang, Z.K.; Chen, J.Y.; 1998; "Green chemistry and new revolution of chromic salts industry" Progress in Chemistry 10(2), 172-178(in Chinese).
- [19] Zhou, H.M.; Yi, D.Q.; Zhang, Y.; Zheng, S.L.; 2005 "The dissolution behavior of Nb₂O₅, Ta₂O₅ and their mixture in highly concentrated KOH solution" Hydrometallurgy 80, 126-131.
- [20] Zheng, S.L.; Zhang, Y.; Li, Z.H.; Qi, T.; Li, H.Q.; Xu, H.B.; 2006; "Green metallurgical processing of chromite" Hydrometallurgy 82(3), 157-163.
- [۲۱] گودرزی، مسعود، تهیه روتیل مصنوعی از کنسانتره ایلمنیت کهنوج، طرح تیتانیوم کهنوج، شهریور ۱۳۶۹.
- [۲۲] آماده، احمد علی، پایدار، محمد حسین، عطایی، ابوالقاسم، امامی، مسعود، وقار، رامز، پرعیارسازی کنسانتره تیتانیوم معدن کهنوج به روش سرباره‌سازی، نشریه دانشکده فنی ۳۴(۳)، ۱۳۷۹، ۳۵-۴۳.
- [۲۳] مشهدی، سعید، استحصال دی اکسید تیتانیوم از کنسانتره ایلمنیت کهنوج به روش هیدرومتالورژی، پایان‌نامه کارشناسی ارشد مهندسی متالورژی و مواد گرایش استخراج فلزات، دانشگاه تهران، ۱۳۸۶.
- [۲۴] احمدی مقدم، حسن، جزایری، سید حمید، یاغچی سقاخانه، ریحانه، تولید دی اکسید تیتانیوم با ساختار بلوری آتاز با روش سولفات به عنوان عامل یک کننده لعاب، نشریه علوم و فناوری رنگ، ۱۳۸۷، ۹۵-۱۰۱.
- [۲۵] اسکندری، محمود، رنجبر، محمد، بررسی رفتار سینتیکی لیچینگ کنسانتره معمولی، اکسید شده و اکسید-احیاء شده ایلمنیت کهنوج به وسیله اسید سولفوریک، دوازدهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، ۱۳۸۷.
- [۲۶] شجاعی، وحیده، رنجبر، محمد، شفیعی، مهین، ارزیابی و انتخاب روش بهینه جهت تولید روتیل مصنوعی از کنسانتره مجتمع تیتانیوم کهنوج، پایان‌نامه کارشناسی ارشد مهندسی معدن گرایش فرآوری مواد معدنی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، ۱۳۸۶.
- [27] Mehdilo, A., Irannejad, M., Iron removing from titanium slag for synthetic rutile production. Physicochemical problems of mineral processing 48(2), 2012, 425-439.
- [28] Montgomery, D.C.; 2001; "Design and Analysis of Experiments", fifth ed. John Wiley & Sons, USA.
- [29] Balbasi, M.; 2013; "Application of full factorial design method to silicalite synthesis" Materials Research Bulletin 48, 2908-2914.
- [30] Tsai, S.J.J.; Hwang, H.; 1989; "Spectrophotometric determination of titanium in super alloy with Diantipyrylmethane and Tiron" Journal of the Chinese Chemical Society 36, 187-194.
- [31] Moharir, A.V.; Sarma, V.A.K.; Krishna Murti, G.S.R.; 1972; "Spectrophotometric determination of

titanium with Tiron” Microchemical Journal 17, 167-172.

[32] ASTM E107; 1993; “*Standard methods for chemical analysis of electronic Nickel*”, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 41-48.

[33] Li, J.; Wang, Y.; Wang, L.; Sun, T.; Qi, T.; Zhang, Y.; 2010; “*Effect of atmosphere on the synthesis of potassium titanate*” Rare Metals 29, 280-286.

[34] Levenspiel, O.; 1999; “*Chemical Reaction Engineering*”. second ed. John Wiley & Sons, USA.