

## فرآوری ایلمنیت ناحیه کهنوج به منظور پرعیار سازی آن و تهیه روتیل مصنوعی

دکتر غلامحسین نفیسی

گروه شیمی - دانشکده علوم - دانشگاه تربیت معلم تهران

چکیده

مقداری از کانسار ایلمنیت کهنوج که بطور طبیعی در کناره های رودخانه درگنز کهنوج تغلیظ شده بود فراهم گردید و نمونه ای از آن با اشعه ایکس بررسی شد. آنالیز شیمیایی نشان داد که عیار نمونه ۴/۸۲ درصد بود. مقداری از کانسار ذکر شده با سنگ شکن فکسی و مخروطی تاش ۷ خرد شد و حدود ۱/۵ کیلوگرم از آن تهیه گردید.

تجزیه سرندی نشان داد که محصولات بامش (۲۰+۷-) و مش (۲۰+ و ۷۰+) برای پرعیار سازی مناسب تر بودند. عملیات جیگ، میز و ماریچ و جدایش الکترومغناطیسی و الکترواستاتیکی سبب شدند که محصولی با ۴۳/۲ درصد  $TiO_2$  نتیجه شود. سپس محصول پرعیار شده را با کک احیا کرده و عملیات کانی شویی با هیدروکلریک اسید و سولفوریک اسید، روی آن انجام دادیم. کانی شویی احیا، شده با هیدروکلریک اسید و یکی از حلالهای متانول، اتانول یا اتیلن گلیکول کامل گردید و معلوم شد که اگر غلظت اسید برابر با ۹N و حلال نیز اتیلن گلیکول باشد، ایلمنیتی با عیار ۶۳/۵ درصد  $TiO_2$  بدست می آید.

نقد

کانسار ایلمنیت ( $FeTiO_3$ ) کهنوج واقع در استان رمان را حدود ۳ درصد  $TiO_2$  تشکیل می دهد که همراه با

ناخالصی ها است (۱) و (۲). نظر به اهمیتی که  $TiO_2$  در کشور ما دارد، سازمانها و مراکز تحقیقاتی زیادی در کشور کار پرعیار سازی ایلمنیت کهنوج را شروع کرده اند. اما روش این مراکز صرفاً روشهای فیزیکی و مکانیکی بوده است که محصولی با عیار حدود ۴۰ تا ۴۳ درصد  $TiO_2$  را نتیجه داده است. علاوه نمونه هایی در چین و چک اسلواکی نیز مورد تغلیظ قرار گرفته است. در چک اسلواکی از نمونه دارای عیار ۲/۲۳ درصد به تغلیظ شده های تا حداکثر ۴۶/۸۲ درصد رسیده اند (۳) و در چین از نمونه ۲۹ درصد به ۴۵/۲ درصد دسترسی یافته اند (۴).

مشکل اساسی ما، رسیدن به عیار بالاتر از این حد بود که با روشهای فیزیکی ممکن نبوده و باید با روشهای شیمیایی مناسب این هدف را پیگیری کرد.

### کارهای عملی

بمنظور تغلیظ ایلمنیت، مقداری از نمونه پرعیار طبیعی را که در ساحل رودخانه درگنز کهنوج انباشته شده بود از محل تهیه و برای عملیات مختلف به آزمایشگاه منتقل کردیم. اولین کار آزمایشگاهی برای شناسایی ترکیبات مختلف کانی، تجزیه توسط اشعه ایکس بود و با این روش معلوم کردیم که کانسار مزبور از ایلمنیت، منیتیت، پیروکسین، آمفیبول، زیرکن روتیل و هماتیت تشکیل شده است.

تجزیه کردیم. مقدار ۵۰ میلی گرم از آنرا هم. به اسپکترومتر نشری عمل کردیم و از مقایسه نتایج کانسار را طبق جدول زیر بدست آوریم.

مقداری از نمونه را در دستگاه پودر کننده تا حد مش (۲۰۰) خرد کردیم و پس از ذوب قلیائی و حل آن در یک بوتله تفلسی. محصول را با روشهای کلاسیکی و اسپکتروفوتومتری

### جدول ۱ - نتایج حاصل از آنالیز نمونه اولیه

|                       |                   |                                |                  |                               |                                |      |
|-----------------------|-------------------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------------|------|
| ترکیب اندازه گیری شده | SiO <sub>2</sub>  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | FeO                           | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  |
| درصد                  | ۳۶/۷              | ۱۲/۱۲                          | ۲/۸۲             | ۱۲/۷۹                         | ۱۲/۳۲                          | ۷/۲۵ |
| ترکیب اندازه گیری شده | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O               | MnO              | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | L.O.I                          | MgO  |
| درصد                  | ۰/۳۵              | ۰/۲۳                           | ۰/۶۵             | ۰/۰۳                          | ۲/۰۹                           | ۵/۵۲ |

L.O.I - کاهش در اثر سوزاندن

عملیات مغناطیسی روی نمونه با دانه بندی مش (۲۰) - نتوانست جدایش مناسبی را برای ایلمنیت از سایر موجود در آن فراهم آورد. اما جدایش الکترواستاتا محصول پرعیار خوب و باطله را نتیجه داد. این محصول پرعیار مورد عمل جدایش مغناطیسی خشک در شدر آمپر قرار گرفت و محصولی با عیار ۳۸/۰۲ درصد بدست آمد.

برعیارسازی فیزیکی را با خرد کردن نمونه تا مش (۲۰) شروع کردیم و با تجزیه سرندهی دانه های با ابعاد مختلف را طبقه بندی کرده و مورد بررسی و آنالیز قرار دادیم. معلوم گردید که دو دانه بندی بامش (۲۰+۷۰) - و مش (۲۰+۷۰) برای برعیارسازی مناسب تر هستند. زیرا دانه بندی اول ۶۷/۲۳ درصد کانسار را تشکیل می داد که دارای ۵۹/۲۶ درصد از کل TiO<sub>2</sub> بود و دانه بندی دوم ۲۵/۳۲ درصد کانسار را شامل می شد که ۳۴/۴۱ درصد از کل TiO<sub>2</sub> را در خود داشت (۵). این دو نوع دانه بندی برای عملیات برعیارسازی به روش جیگ، سیز و ماریچ استفاده شد. و سپس محصول پرعیار را برای جدا کردن الکترومغناطیسی و الکترواستاتیکی بکار بردیم.

### جدول ۲ - ساختار پرعیار نهایی

|       |                  |       |                                |                  |      |
|-------|------------------|-------|--------------------------------|------------------|------|
| ترکیب | TiO <sub>2</sub> | FeO   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | CaO  |
| درصد  | ۳۸/۰۲            | ۲۲/۳۲ | ۱۹/۰۹                          | ۲/۷۲             | ۲/۳۵ |

فرمول کانی های این محصول و درصد تقریبی هر کانی را می توان بصورت زیر نوشت:

|      |         |       |          |           |
|------|---------|-------|----------|-----------|
| کانی | ایلمنیت | منییت | ایلمونیت | سیلیکاتها |
| درصد | ۷۰      | ۵     | ۲۲       | ۳         |

تا این مرحله ۴۴ درصد جدا شده و بقیه بصورت باطله دور ریخته شد. از جدایش الکترومغناطیسی این ترکیب پرعیار.

محصولی بدست آمد که ساختار آن چنین بود:

### جدول ۳ - نتایج آنالیز کامل ایلمنیت پرعیار شده به روشهای فیزیکی و مکانیکی

|       |                  |                                |                  |       |                                |
|-------|------------------|--------------------------------|------------------|-------|--------------------------------|
| ترکیب | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | FeO   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| درصد  | ۱/۰۲             | ۰/۲۵                           | ۲۳/۲             | ۲۱    | ۳۳/۸                           |
| ترکیب | MgO              | Na <sub>2</sub> O              | K <sub>2</sub> O | L.O.I | CaO                            |
| درصد  | ۰/۳              | ناچیز                          | ناچیز            | کم    | ۰/۱                            |

اصولاً با روشهای فیزیکی و مکانیکی و بدون صرف وقت زیاد، نمی‌توان نمونه پرعیارتری را از ایلمنیت تهیه کرد و برای این منظور باید از روشهای پرعیارسازی شیمیایی استفاده نمود (FeO, TiO<sub>2</sub> دارای ماکسیموم ۵۲/۷ درصد TiO<sub>2</sub> است) لذا، عملیات کانی شویی با هیدروکلریک اسید، سولفوریک اسید و مخلوطی از HCl و الکلها را (۶) انجام دادیم تا بتوانیم آهن و دیگر ناخالصی های موجود در ایلمنیت را حل کرده و از آن جدا کنیم. نتیجه اسید شویی روی دانه بندی های مختلف نشان داد که اگر دانه بندی ایلمنیت بین مش (۱۵۰+ -۱۰۰) باشد، عمل جداسازی آهن بهتر انجام می‌شود. در تمام این عملیات کانی شویی به روش شیمیایی هدف های زیر مورد نظر بوده است.

۱- اثر غلظت محلول HCl روی فرآیند کانی شویی

۲- اثر محلول H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> و غلظت آن روی فرآیند کانی شویی و مقایسه با اثر محلول HCl

۳- اثر احیای نمونه روی فرآیند کانی شویی با اسید

۴- اثر مخلوط آبی متانول + HCl روی فرآیند

۵- اثر مخلوط آبی اتانل + HCl روی فرآیند

۶- اثر مخلوط آبی اتیلن گلیکول + HCl روی فرآیند کانی شویی

در هر آزمایش، حدود ۲/۵ گرم ایلمنیت پرعیار شده (عیار ۴۳/۲ درصد) را در یک بالن ۳۰۰ میلی لیتری (شکل ۱) ریخته و به آن ۱۲۵ میلی لیتر حلال کانی شویی اضافه می‌کردیم. تا دمای ۱۱۰°C گرم کرده و در فواصل زمانی معین، مقدار یک میلی لیتر از محلول را خارج می‌کردیم و مقدار آهن آنرا با دستگاه جذب اتمی اندازه می‌گرفتیم. عملیات کانی شویی با هیدروکلریک اسید را یکبار مستقیماً روی نمونه پرعیار شده و بار دیگر روی نمونه احیا، شده با ذغال کک (کک مورد استفاده از حوزه آبیگ تهیه شده و ۶۳ درصد کربن داشته است)، انجام دادیم. در مورد شستشوی با سولفوریک اسید، از نمونه احیا، شده استفاده کردیم. نتایج بدست آمده در جدول ۴ و ۵ و ۶ و شکل‌های ۲ و ۳ و ۴ داده شده است.

این نتایج راهمهای ما در انتخاب اسید و غلظت آن شد.

برای بررسی اثر الکلها، مخلوط های آبی اسید و آنها را بشرح زیر تهیه کرده و به عنوان حلال کانی شویی مورد استفاده قرار دادیم. به محلول غلیظ هیدروکلریک اسید آنقدر الکل افزودیم که غلظت اسید به ۹ و ۶ و ۴/۵ و ۳ و ۱ نرمال تقلیل

باید. علت انتخاب HCl توانایی زیاد آن در حذف آهن در غلظت های بالا نسبت به  $H_2SO_4$  و کمی مشکل فاضلاب اسیدی و امکان بازیابی مجدد آن می باشد.

نتایج بدست آمده برای مخلوط اسید و الکل در شکل های ۵ و ۶ و ۷ نشان داده شده است. شکل ۸ اثر محلول هیدروکلریک اسید ۲/۵ مولار همراهِ های مختلف مقایسه شده است.

جدول ۴ - تاثیر غلظت هیدروکلریک اسید روی حذف آهن موجود در ایلمنیت

| مولاریته اسید<br>ز | درصد آهن حذف شده توسط محلول هیدروکلریک اسید |      |      |       |       |       |
|--------------------|---|------|------|-------|-------|-------|
|                    | ۱   | ۳    | ۴/۵  | ۶     | ۹     | ۱۲    |
| ۰                  | ۰/۱۳  | ۰/۲۰ | ۰/۸۰ | ۲/۵۰  | ۴/۱۰  | ۸/۵   |
| ۰                  | ۰/۲۰  | ۰/۱۵ | ۲/۵۰ | ۱۰/۵۰ | ۷/۰۰  | ۲۱/۵۰ |
| ۰                  | ۰/۲۰  | ۲/۰۰ | ۴/۰۰ | ۱۷/۰۰ | ۲۶/۵۰ | ۳۱/۰۰ |
| ۰                  | ۰/۸۳  | ۲/۶۰ | ۶/۰۰ | ۲۳/۰۰ | ۳۱/۰۰ | ۳۶/۰۰ |
| ۰                  | ۱/۰۰  | ۳/۷۰ | ۷/۵۰ | ۲۶/۵۰ | ۳۲/۰۰ | ۳۷/۱۰ |
| ۰                  | ۱/۲۰  | ۴/۵  | ۸/۷۰ | ۲۸/۰۰ | ۳۳/۵۰ | ۳۸/۰۰ |

جدول ۵ - تاثیر غلظت هیدروکلریک اسید روی حذف آهن موجود در ایلمنیت احیا شده

| مولاریته اسید<br>ز | درصد آهن حذف شده توسط محلول هیدروکلریک اسید |      |      |      |      |      |
|--------------------|---|------|------|------|------|------|
|                    | ۱   | ۳    | ۴/۵  | ۶    | ۹    | ۱۲   |
| ۰                  | ۰/۱۵  | ۰/۵۰ | ۱/۵۰ | ۳/۸  | ۵/۵  | ۱۰/۵ |
| ۰                  | ۰/۴۵  | ۱/۰۰ | ۳/۵۰ | ۲۱/۰ | ۲۷/۵ | ۳۲/۰ |
| ۰                  | ۰/۸۰  | ۲/۶۰ | ۵/۸۰ | ۳۰/۲ | ۳۵/۰ | ۳۹/۵ |
| ۰                  | ۱/۰۰  | ۳/۷۰ | ۸/۰۰ | ۳۶/۰ | ۳۹/۵ | ۴۵/۰ |
| ۰                  | ۱/۵۰  | ۵/۲۳ | ۱۰/۳ | ۳۶/۵ | ۴۱/۵ | ۴۷/۵ |
| ۰                  | ۱/۸۰  | ۶/۵۰ | ۱۲/۵ | ۳۷/۰ | ۴۳/۲ | ۴۸/۳ |

جدول ۶ - تأثیر غلظت سولفوریک اسید روی حذف آهن موجود در ایلمنیت احیا شده

| مولاریته اسید<br>زمان به دقیقه | درصد آهن حذف شده توسط محلول سولفوریک اسید |      |      |      |      |      |
|--------------------------------|---|------|------|------|------|------|
|                                | ۱   | ۳    | ۴/۵  | ۶    | ۹    | ۱۲   |
| ۱۰                             | ۰/۰۸                                      | ۰/۱۵ | ۰/۲۵ | ۰/۵  | ۱/۵  | ۲/۵  |
| ۲۰                             | ۰/۱۰                                      | ۰/۵۰ | ۱/۰  | ۲/۰  | ۸/۰  | ۱۲/۵ |
| ۳۰                             | ۰/۳۵                                      | ۱/۰  | ۲/۲  | ۷/۰  | ۱۲/۵ | ۱۸/۵ |
| ۴۰                             | ۰/۵                                       | ۱/۵  | ۳/۵  | ۹/۵  | ۱۶/۰ | ۲۱/۵ |
| ۵۰                             | ۰/۶۵                                      | ۲/۰  | ۴/۵  | ۱۱/۰ | ۱۷/۵ | ۲۳/۰ |
| ۶۰                             | ۰/۷۵                                      | ۲/۵  | ۵/۵  | ۱۲/۰ | ۱۸/۰ | ۲۴/۰ |

جدول ۷ - تأثیر محلول HCl - متانل روی حذف آهن از ایلمنیت احیا شده

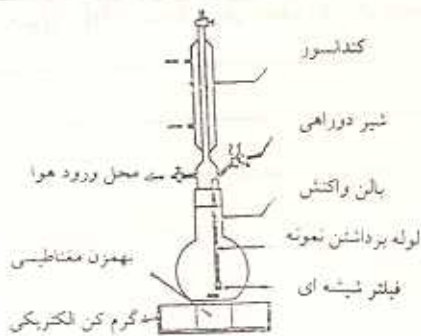
| مولاریته اسید<br>زمان به دقیقه | درصد آهن حذف شده توسط محلول HCl - متانل |     |      |      |      |
|--------------------------------|---|-----|------|------|------|
|                                | ۱                                       | ۳   | ۴/۵  | ۶    | ۹    |
| ۱۰                             | ۰/۳                                     | ۰/۷ | ۲/۵  | ۲/۳  | ۷/۵  |
| ۲۰                             | ۰/۵                                     | ۲/۳ | ۵/۰  | ۲۵/۰ | ۳۱/۵ |
| ۳۰                             | ۱/۰                                     | ۳/۸ | ۷/۰  | ۳۲/۰ | ۴۱/۰ |
| ۴۰                             | ۱/۵                                     | ۵/۵ | ۱۰/۲ | ۳۸/۵ | ۴۵/۱ |
| ۵۰                             | ۲/۰                                     | ۶/۵ | ۱۲/۵ | ۴۰/۵ | ۴۸/۲ |
| ۶۰                             | ۲/۵                                     | ۸/۷ | ۱۴/۵ | ۴۲/۰ | ۴۹/۰ |

جدول ۸ - تأثیر محلول HCl - اتانل روی حذف آهن از ایلمنیت احیا شده

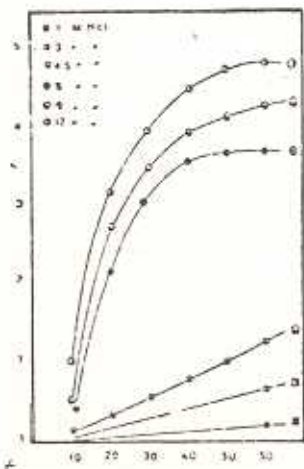
| مولاریته اسید<br>زمان به دقیقه | درصد آهن حذف شده توسط محلول اتانل - HCl |     |      |      |      |
|--------------------------------|---|-----|------|------|------|
|                                | ۱                                       | ۳   | ۴/۵  | ۶    | ۹    |
| ۱۰                             | ۰/۵                                     | ۱/۵ | ۴/۰  | ۵/۵  | ۷/۵  |
| ۲۰                             | ۱/۰                                     | ۳/۰ | ۸/۰  | ۲۶/۱ | ۳۵/۳ |
| ۳۰                             | ۱/۵                                     | ۴/۵ | ۱۲/۰ | ۳۴/۵ | ۴۲/۲ |
| ۴۰                             | ۲/۲                                     | ۷/۵ | ۱۵/۰ | ۳۹/۲ | ۴۵/۵ |
| ۵۰                             | ۲/۵                                     | ۸/۷ | ۱۷/۶ | ۴۲/۵ | ۴۸/۵ |
| ۶۰                             | ۳/۰                                     | ۹/۵ | ۱۹/۵ | ۴۳/۶ | ۴۹/۵ |

جدول ۹ - تأثیر محلول HCl - اتیلن گلیکول روی حذف آهن از ایلمنیت احیا شده

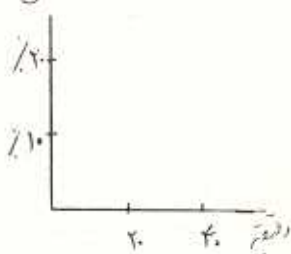
| مولاریته اسید<br>Zn | درصد آهن حذف شده توسط محلول اتیلن گلیکول - HCl |      |      |      |      |
|---------------------|--|------|------|------|------|
|                     | ۱  | ۳    | ۲/۵  | ۶    | ۹    |
| ۱۰                  | ۰/۶  | ۱/۷  | ۵/۰  | ۶/۵  | ۹/۵  |
| ۲۰                  | ۱/۵  | ۲/۰  | ۱۵/۶ | ۲۹/۵ | ۳۹/۱ |
| ۳۰                  | ۲/۵  | ۶/۲  | ۲۱/۵ | ۳۶/۵ | ۳۲/۵ |
| ۴۰                  | ۳/۵  | ۸/۳  | ۲۶/۰ | ۲۱/۵ | ۳۵/۸ |
| ۵۰                  | ۳/۰  | ۹/۵  | ۲۹/۵ | ۳۵/۶ | ۳۸/۷ |
| ۶۰                  | ۴/۲  | ۱۰/۵ | ۳۲/۰ | ۳۷/۱ | ۵۰/۵ |



شکل ۱- شمای دستگاه کنی شونی ایلمنیت



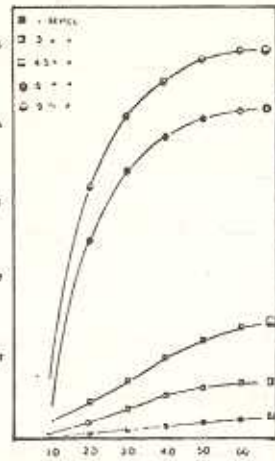
آهن حذف شده



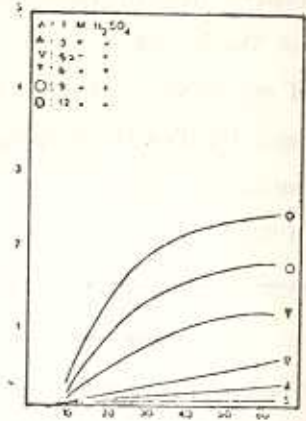
شکل ۲- تأثیر غلظت محلول HCl روی حذف آهن

موجود در ایلمنیت

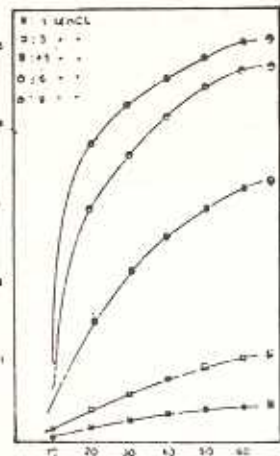
در ایلمنیت احیا شده



شکل ۵- تاثیر محلول HCl + متال روی حذف آهن موجود در ایلمنیت احیا شده

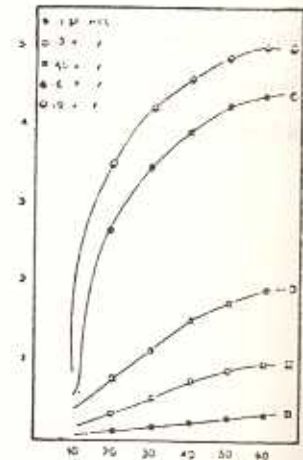


شکل ۶- تاثیر غلظت  $H_2SO_4$  روی حذف آهن موجود در ایلمنیت احیا شده



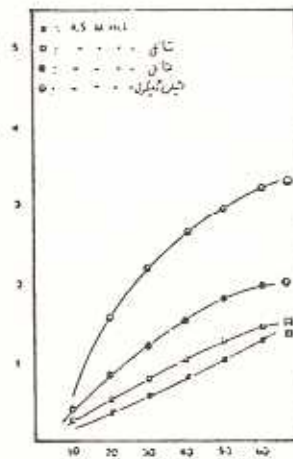
شکل ۷- تاثیر محلول HCl - اتیلن گلیکول روی حذف آهن

موجود در ایلمنیت احیا شده



شکل ۸- تاثیر محلول HCl - اتانل روی حذف آهن

موجود در ایلمنیت احیا شده



شکل ۹- مقایسه تاثیر انکلهای متال، اتانل و اتیلن گلیکول روی حذف آهن از ایلمنیت احیا شده در غلظت ۱/۵ مولار HCl

g Tests on Iranian Ilmenite raw materials. By: Austria, Marsh 1988.

ch of ore dressing Technical Testing of Ilmenite in Iran. By: Centre of Geological Analysis of Bureau of Geology and Minerals, China (J), 1988.

۵- محمود پایه قدر. پایان نامه کارشناسی

۱۳۶۹، دانشگاه تربیت معلم تهران

I. Turker, L., Hydrochloric acid leaching of ilmenite. Effect of Alcohol species. bull. proc. - Australia. Inst. Min. Metall. 291. (51). 61 - 64. July

J. Lefond, Titanium minerals. Industrial Minerals and Rock, 5th Edition, society of mining Engineers, 1983.

G.W., Tress, J.E. Jordan, R.R., Utilization of low - grade titaniferous Materials for producing Titanium Tetrachloride.. Light Metal, Dallas, 14 - 18 Feb 1982 Publ: Metallurgical society, New York, 1982.

## نتیجه

بنابر آنچه که شرح آن گذشت با اجرای عملیات پرعیارسازی، از کانسار اولیه ای که ۴/۸۴ درصد  $TiO_2$  داشت توسط حلال  $HCl$  ۹N + آب + اتیلن گلیکول در مدت ۶۰ دقیقه توانسته ایم حدود ۵۰/۵ درصد آهن موجود در کنسانتره را حذف کنیم و محصولی با عیار ۶۳/۵ درصد  $TiO_2$  تهیه کنیم. محصول با این عیار، ماده مناسبی برای تهیه رنگینه تیتانیوم دی اکسید بطریقه سولفات و احتمالاً طریقه کلراید (۷) است. یادآوری می شود که در فرآیند سولفات (۸) از ایلمنیت پرعیار ۵۰ الی ۶۰ درصد  $TiO_2$  و در فرآیند کلراید از ماده ای که ۶۰ الی ۷۰ درصد  $TiO_2$  دارد استفاده می شود.

## منابع

- ۱- کانسارهای تیتانیوم کهنوج، س. کوشری، فد. آزر، م. شمس، م. علوی نائینی، ج. رضوانی، سازمان زمین شناسی کشور، ۱۳۶۳
- ۲- عملیات کانه آرایسی کانسار ایلمنیت کهنوج، رئیسی و امینی، سازمان زمین شناسی کشور، ۱۳۶۷



*Processing of Ilmenit from Kahnij area in order to concentrate and produce artificial rutile*

*Naficy, G. H.*

*Department of Chemistry, Tarbiyat Moallem University, Tehran, Iran*

**Abstract :**

Ilmenite ore which has been concentrated naturally by the Dargaz River deposits in Kahnij district was collected. Preliminary investigation was made by X-ray. The chemical analysis of a sample showed 4.84 percent of ilmenite content. A sample of the ore was crushed to mesh (7) and several samples (totaling about 1.5 Kg.) were prepared. The mechanical separation showed that the product of mesh (-7 + 20) and mesh (-20 + 70) were suitable for further upgrading. The Jig, table and spiral process as well as magnetically and electrically separations resulted in products containing 43.2 percent  $TiO_2$ . Then this upgrading product was reduced by coke followed by acid washing with either sulfuric or hydrochloric acids. Acid washing of the reduced product with 9M hydrochloric acid and one of the solvents (methanol, ethanol or ethylene glycol) was completed the results showed that when 9M hydrochloric acid and ethylene glycol was used as solvent an upgraded ilmenite with 63.5 percent  $TiO_2$  was obtained.