

## بررسی اثر اتانول و اسید آسکوربیک بر استخراج دی اکسید تیتانیم از ایلمنیت توسط اسید اگزالیک

وحید محمدپور، منصور سلطانیه و ماندانا عادل<sup>\*</sup>

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۵/۰۹/۲۴ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۶/۰۸/۰۱)

**چکیده-** در مطالعه حاضر، از تشویه قلیایی و لیچینگ به وسیله اسید اگزالیک به منظور استخراج دی اکسید تیتانیم از ایلمنیت استفاده شده و اثر اتانول و اسید آسکوربیک بر مقدار خلوص و بازیابی دی اکسید تیتانیم بررسی شده است. روند انجام مراحل شامل تشویه قلیایی ایلمنیت توسط نمک کربنات سدیم به مدت چهار ساعت در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد، لیچینگ ایلمنیت تشویه شده توسط آب مقطر به مدت یک ساعت در دمای اتاق و لیچینگ توسط مخلوطی از اسید اگزالیک ۰/۴۷ مولار و مقادیر متفاوتی از اسید آسکوربیک و اتانول در دمای ۶۵ درجه سانتی گراد بوده است. نتایج نهایی نشان داد که استفاده از اتانول باعث افزایش میزان بازیابی و به کار بردن اسید آسکوربیک سبب افزایش میزان خلوص دی اکسید تیتانیم استخراج شده می شود و حضور توأم این دو عامل سبب افزایش هم زمان میزان خلوص و بازیابی محصول نهایی می شود. در نهایت پس از انتخاب اسید اگزالیک ۰/۴۷ مولار، اسید آسکوربیک ۰/۰۰۵ مولار و اتانول ۴۸ درصد به عنوان شرایط مناسب برای محیط لیچینگ، با افزایش زمان و دمای لیچینگ به ۱۶ ساعت و ۸۰ درجه سانتی گراد، امکان رسیدن به دی اکسید تیتانیم با خلوص ۹۳/۳ درصد و ۹۰/۹ درصد میسر شد.

واژه های کلیدی: دی اکسید تیتانیم، ایلمنیت، تشویه قلیایی، اسید اگزالیک، اسید آسکوربیک، اتانول.

## Investigating the Effect of Ethanol and Ascorbic Acid on Titanium Dioxide Extraction from Ilmenite by Oxalic Acid

V. Mohammadpour, M. Soltanieh and M. Adeli<sup>\*</sup>

School of Metallurgy & Materials Engineering, Iran University of Science and Technology.

**Abstract:** *In the present study, alkali roasting and oxalic acid leaching were used to extract titanium dioxide from ilmenite, and the effect of ethanol and ascorbic acid on the purity and recovery of titanium dioxide was investigated. In this research, ilmenite was alkali roasted with sodium carbonate for 4 hours at 900°C. Then, the roasted ilmenite was leached with distilled water for 1 hour at room temperature. Finally, leaching with a mixture of 0.47M oxalic acid and different amounts of ascorbic acid and ethanol was performed at 65°C. The results showed that using ethanol caused an increase in the amount of recovery and ascorbic acid increased the purity of the extracted titanium dioxide; also, the presence of these two factors at the same time simultaneously increased the amount of purity and recovery of the final product. Eventually, by choosing 0.47M oxalic acid, 0.005M ascorbic acid, and 48% ethanol as the appropriate conditions for leaching media and increasing the leaching time and temperature to 16 hours and 80°C, it was possible to get titanium dioxide purities which were as high as 93.3% and 90.9%, respectively.*

**Keywords:** *Titanium Dioxide, Ilmenite, Alkali Roasting, Oxalic Acid, Ascorbic Acid, Ethanol.*

\*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: adelim@iust.ac.ir

رشد اقتصادی در ۴۰ سال اخیر سبب افزایش استفاده از اکسید فلزاتی همچون تیتانیم در اپتیک و کمک به رفع برخی آلودگی‌های زیست‌محیطی شده است [۱]، اما همچنان بیش از ۹۰ درصد از ایلمنیت استخراج شده، برای تولید رنگدانه سفید از دی‌اکسید تیتانیم به کار می‌رود [۲]. روتیل، مهم‌ترین کانی به‌منظور استحصال دی‌اکسید تیتانیم است اما با توجه به اینکه از ایلمنیت کمیاب‌تر است، این موضوع سبب اهمیت یافتن ایلمنیت به‌عنوان مهم‌ترین کانی برای استحصال دی‌اکسید تیتانیم شده است [۳]. حضور ناخالصی‌هایی از جمله عناصر کمیاب و فلزات انتقالی در دی‌اکسید تیتانیم، با ایجاد مراکز رنگی، سبب کاهش میزان سفیدی رنگدانه تولیدی می‌شوند؛ بنابراین حذف این ناخالصی‌ها ضروری است. بسیاری از فرایندهای شیمیایی استخراج دی‌اکسید تیتانیم مبتنی بر ترکیبی از روش‌های اکسیداسیون گرمایی، تشویه، لیچینگ و جدایش فیزیکی هستند [۴]، اما با توجه به ملاحظات زیست‌محیطی و مسائل اقتصادی، پژوهش‌ها برای یافتن بهترین روش استخراج همچنان ادامه دارد [۵].

یکی از مزایای استفاده از تشویه توسط نمک‌های قلیایی آن است که نسبت به دیگر روش‌های پرعبارسازی سنتی دارای ضایعات تولیدی کمتری است [۶]. در تشویه ایلمنیت توسط نمک‌های قلیایی و در دماهای بالاتر از ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد نفوذ سریع یون‌های عنصر قلیایی به ساختار ایلمنیت باعث ایجاد کرنش بزرگی در ساختار شده و شکستی رخ می‌دهد که سبب می‌شود امکان حل کردن برخی از فازها در زمان لیچینگ میسر شود. در حین تجزیه کربنات سدیم در زمان تشویه، دی‌اکسید تیتانیم وارد واکنش شده و یکی از انواع تیتانات‌های سدیم با ساختار شیمیایی  $\text{Na}_7\text{TiO}_6$  ایجاد می‌شود [۷]. تشکیل فازهای پیچیده در اثر استفاده از نمک‌های قلیایی می‌تواند سبب جدایش بهتر ناخالصی‌های موجود در ماده اولیه شود و امکان حذف این فازها در مراحل بعد توسط لیچینگ در آب و لیچینگ در اسید وجود خواهد داشت [۸].

لیو [۹] به بررسی سینتیک لیچینگ قلیایی ایلمنیت، لاهیری [۱۰] به استخراج عناصر کمیاب توسط تشویه قلیایی ایلمنیت تا ۸۰ درصد و فولی [۱۱] به حذف آهن و تشکیل تیتانات سدیم توسط تشویه قلیایی ایلمنیت اشاره کرده‌اند. منگ [۱۲] نیز استفاده از تشویه قلیایی کنسانتره روتیل توسط نمک کربنات سدیم به‌منظور رسیدن به تیتانات سدیم و در نهایت دست یافتن به دی‌اکسید تیتانیم با خلوص بالا را مورد مطالعه قرار داده است.

تحقیقات نشان داده‌اند که انحلال آهن (III) توسط اسیدهای آلی و در شرایط احیایی بهبود یافته و در اثر تشکیل کمپلکس، تحت تأثیر قرار می‌گیرد [۱۳]. مطالعات انجام شده بر اسیدهای آلی نشان داده است که اسید اگزالیک به‌علت قدرت اسیدی بالا، توانایی مناسب در تشکیل کمپلکس و قدرت احیایی‌اش، بهترین توان حذف آهن را در مقایسه با دیگر اسیدهای آلی داراست [۱۴ و ۱۵]. برای اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن (III)، مکانیزم احیایی معمولاً سریع‌تر از مکانیزم‌های غیراحیایی عمل می‌کند؛ زیرا که پیوندهای میان آهن (II) و یون‌های  $\text{O}^{2-}$  در ساختار کریستالی ضعیف‌تر بوده و در پی آن آزاد شدن یون‌های آهن (II) از سطح ذرات اکسید آسان‌تر صورت می‌پذیرد [۱۶].

در همین راستا، نایل [۱۷] ایلمنیت آسیا شده را توسط محلول ۷۰ درصد وزنی پتاسیم هیدروکسید به‌صورت خمیر درآورد و با شستشوی آن توسط آب و لیچینگ با اسید اگزالیک در غلظت، زمان و دمای متفاوت در حالت بهینه توانست مقدار ۹۳ درصد از تیتانیم موجود در ایلمنیت را حل کند. این مطالعه نشان داد که استفاده از اسید اگزالیک در مقایسه با اسید کلریدریک و اسید سولفوریک، توانایی حل کردن بیشترین مقدار تیتانیم و کمترین مقدار آهن را دارا است [۱۸]. لاکشمی [۱۹] با تشویه قلیایی ایلمنیت توسط نمک کربنات سدیم و پس از آن لیچینگ در اسید کلریدریک شش مولار در دمای ۱۲۵ درجه سانتی‌گراد توانست به روتیل با خلوص ۹۷/۲۱ درصد دست پیدا کند. سانچز [۱۴] از تشویه قلیایی ایلمنیت توسط

نمک‌های کربنات و هیدروکسید عناصر سدیم، پتاسیم و لیتیم بهره برد و با لیچینگ در آب موفق به استخراج عناصر کمیاب از ساختار ایلمنیت شد و با لیچینگ در مخلوط اسید اگزالیک ۰/۳ مولار و اسید آسکوربیک ۰/۰۱ مولار موفق به حذف آهن شده و به دی‌اکسید تیتانیم با خلوصی بالاتر از ۹۵ درصد دست یافت. لاهیری [۱۵] در تحقیقی اثر اسید آسکوربیک را بر لیچینگ ایلمنیت تشویه شده بررسی کرد و تأثیر آن را تسریع در احیای آهن (III) به آهن (II) عنوان کرد.

از عوامل مؤثر بر مکانیزم انحلال توسط اسید اگزالیک می‌توان به pH محلول آغازین، دما، تابش فرابنفش [۲۰] و افزودن  $Fe^{2+}$  به محلول ابتدایی اشاره کرد [۲۱]. تاکسیارخو [۲۲] و [۲۳] به مطالعه لیچینگ هماتیت توسط اسید اگزالیک پرداخت و گزارش کرد که با تنظیم میزان pH، وابستگی انحلال آهن به غلظت یون اگزالات کاهش می‌یابد. بررسی گونه‌های متنوع یونی در محلول اسید اگزالیک توسط کرنل [۲۴] و لی [۲۵] انجام پذیرفته است و مدل محاسباتی چگونگی تأثیر غلظت هماتیت حل شده و حرارت جذب شده توسط اسید اگزالیک در طی لیچینگ اکسیدهای آهن توسط نوبه [۲۶] تهیه شده است.

مطالعات نشان داده‌اند که اگر از ترکیباتی که سبب پایدار شدن تیتانیم حل شده و از هیدرولیز و پلیمر شدن آن جلوگیری می‌کنند استفاده شود، انحلال سرباره تیتانیایی بهبود پیدا می‌کند [۲۷]. اگر چه الکل‌ها به‌تنهایی توانایی لیچینگ ایلمنیت را ندارند اما استفاده از آنها به همراه اسیدهای معدنی می‌تواند سبب بهبود لیچینگ ایلمنیت شود [۲۸]. الکل‌ها توانایی ایجاد انحلال انتخابی را دارا بوده و با افزودن بر انحلال یک فلز، از انحلال دیگری می‌کاهند [۲۹]. بررسی‌های محققین نشان‌دهنده اثر مطلوب استفاده از الکل‌ها بر توان لیچینگ ایلمنیت توسط اسیدهای معدنی بوده است [۲۸-۳۲].

با بررسی پژوهش‌های انجام شده در کشور می‌توان بیان کرد که هیچ پژوهشی در زمینه استفاده از اسیدهای آلی به منظور حذف ناخالصی‌ها از ایلمنیت و دست یافتن به دی‌اکسید تیتانیم

مشاهده نشده و بخش اعظم تحقیقات انجام شده بر لیچینگ توسط اسیدهای معدنی تکیه داشته است. مزایای استفاده از اسیدهای آلی از جمله سازگاری بالاتر با محیط زیست و نیز توانایی بالای این اسیدها در حذف آهن به‌عنوان اصلی‌ترین ناخالصی ایلمنیت، سبب شد تا استفاده از اسید اگزالیک در دستور کار مرحله لیچینگ اسیدی پژوهش حاضر قرار گرفته و از اسید آسکوربیک به منظور بهبود کارکرد اسید اگزالیک بهره گرفته شود. بررسی نتایج حاصل از تحقیقات مرتبط با پژوهش حاضر نشان می‌دهد که در غالب این پژوهش‌ها به میزان بازیابی دی‌اکسید تیتانیم هیچ اشاره‌ای نمی‌شود و همچنین اثر حضور اسید اگزالیک و اسید آسکوربیک بر روی میزان بازیابی محصول نهایی مورد توجه قرار نمی‌گیرد؛ بنابراین در این پژوهش تلاش شد تا با انتخاب رویکردی مناسب برای انجام آزمایش‌ها، در ابتدا تمهیدی برای افزایش میزان بازیابی محصول پایانی اندیشیده شده و در نهایت چگونگی تغییر میزان خلوص و بازیابی دی‌اکسید تیتانیم استخراج شده بررسی شود.

هدف از پژوهش حاضر آن است که با استفاده از تشویه فلیابی ایلمنیت توسط نمک کربنات سدیم، نسبت به ایجاد تغییرات ساختاری در ایلمنیت اقدام شود تا این امر امکان حذف ناخالصی‌ها و دست یافتن به دی‌اکسید تیتانیم در مراحل بعد را تسهیل کرده و همچنین استحصال دی‌اکسید تیتانیم از ایلمنیت توسط مخلوط اسید اگزالیک، اسید آسکوربیک و اتانول (که ایده استفاده از اتانول به منظور افزایش میزان بازیابی، برگرفته از پژوهش‌های حوزه تولید نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم توسط اسید اگزالیک است) مورد بررسی قرار گیرد.

## ۲- روش تحقیق

### ۲-۱- طراحی آزمایش‌ها

براساس آزمایش‌های ابتدایی انجام شده توسط پژوهشگران مطالعه حاضر، تصمیم گرفته شد تا در ابتدا سه آزمایش توسط محلول اسید اگزالیک تهیه شده در آب مقطر، با سه مقدار متفاوت از اسید آسکوربیک انجام شود تا اثر اسید آسکوربیک

جدول ۱- شرایط انجام آزمایش‌ها با اسید اگزالیک ۰/۴۷ مولار و مقادیر مختلف اتانول و اسید آسکوربیک

| ردیف | محیط اسید  | اسید آسکوربیک (M) |
|------|------------|-------------------|
| ۱    | آب مقطر    | ۰                 |
| ۲    | آب مقطر    | ۰/۰۰۵             |
| ۳    | آب مقطر    | ۰/۰۱              |
| ۴    | اتانول ۴۸٪ | ۰                 |
| ۵    | اتانول ۴۸٪ | ۰/۰۰۵             |
| ۶    | اتانول ۴۸٪ | ۰/۰۱              |
| ۷    | اتانول ۷۰٪ | ۰/۰۰۵             |
| ۸    | اتانول ۷۰٪ | ۰/۰۱              |
| ۹    | اتانول ۹۶٪ | ۰/۰۰۵             |
| ۱۰   | اتانول ۹۶٪ | ۰/۰۱              |
| ۱۱   | اتانول ۴۸٪ | ۰/۰۰۵             |
| ۱۲   | اتانول ۴۸٪ | ۰/۰۰۵             |

(۱) ۱۶ ساعت و (۲) ۸۰ درجه سانتی‌گراد

چگونگی انجام آزمایش‌ها را نمایش می‌دهد.

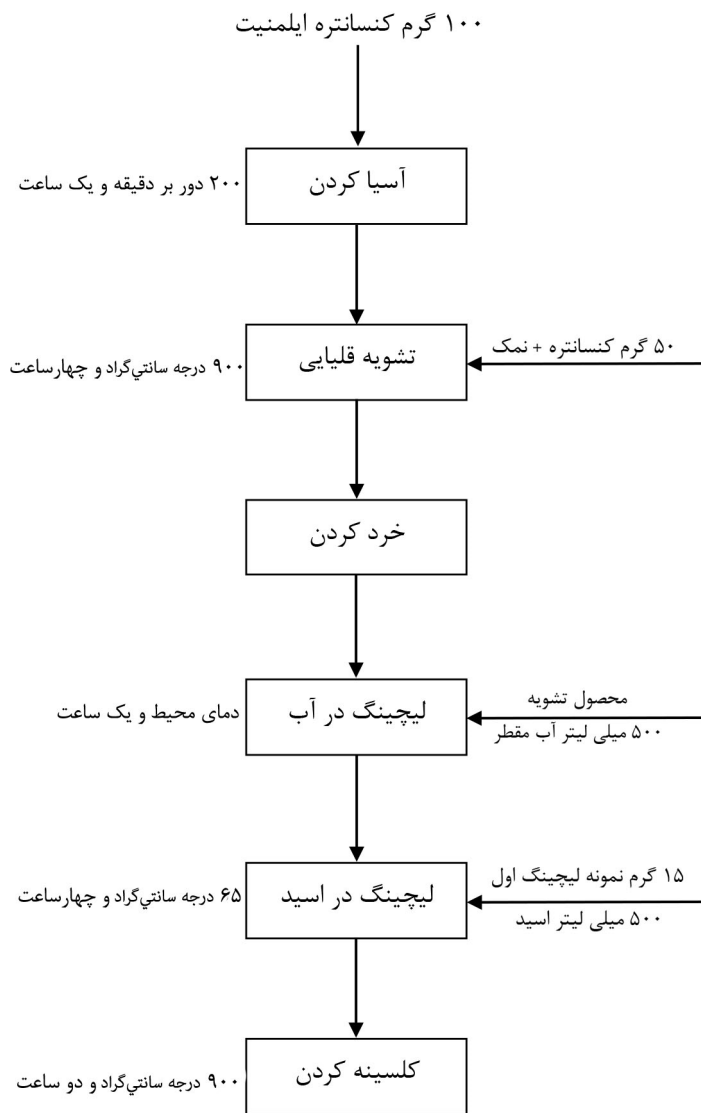
#### ۲-۲- مواد اولیه و کنسانتره مورد استفاده

در آزمایش‌های انجام شده از اسید اگزالیک دو آب (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O)، اسید آسکوربیک (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>) و آب اکسیژنه ۳۳ درصد از محصولات شرکت مرک و از نمک کربنات سدیم تجاری استفاده شد. اسید سولفوریک ۹۸ درصد شرکت قطران شیمی در عیارسنجی محصول نهایی و اتانول ۹۶ درصد طبی نیز در مرحله لیچینگ اسیدی مورد استفاده قرار گرفت. در تمامی آزمایش‌ها از کنسانتره ایلمنیت کهنوج استفاده شد که آزمون شیمیایی کنسانتره مذکور در جدول (۲) آورده شده است.

#### ۲-۳- روند انجام هر آزمایش

الف) آسیاکاری: برای آسیاکردن کنسانتره ایلمنیت از دستگاه آسیای ماهواره‌ای استفاده شد. در این مرحله، در هر کدام از کاپ‌های آسیا مقدار ۵۰ گرم کنسانتره ایلمنیت توزین شد و داخل هر کاپ ۱۰ ساچمه فولادی به قطر ۱۶ میلی‌متر و ۹ ساچمه فولادی به قطر ۱۰ میلی‌متر (نسبت جرمی ساچمه به ایلمنیت ۴ به ۱) قرار داده شد و آسیاکاری برای مدت زمان یک

بر لیچینگ توسط اسید اگزالیک در آب مقطر مشاهده شود. در ادامه، سه آزمایش با مقادیر متفاوتی از اسید آسکوربیک در اتانول ۴۸ درصد انجام شد تا ابتدا اثر اتانول و سپس تأثیر حضور توأم اتانول و اسید آسکوربیک بررسی شود. در نهایت مقادیر بیشتری از اتانول (اتانول ۷۰ درصد به‌عنوان درصد بالایی از اتانول و نیز اتانول ۹۶ درصد به‌عنوان بالاترین درصد اتانول ممکن) با دو مقدار از اسید آسکوربیک مورد بررسی قرار گرفت تا اثرات استفاده از بالاترین درصد ممکن برای اتانول در حضور اسید آسکوربیک مشاهده شود. نظر به اینکه بعضاً افزایش دما و زمان لیچینگ دارای اثرات مطلوبی بازیابی و خلوص محصول در بسیاری از مطالعات انجام شده است، به‌منظور انجام یک بررسی کلی، آزمایش ۱۱ در زمان لیچینگ ۱۶ ساعت و آزمایش ۱۲ در دمای لیچینگ ۸۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. مرحله لیچینگ تمامی آزمایش‌ها (به استثنای آزمایش‌های ۱۱ و ۱۲) در دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد، زمان ۴ ساعت و در غلظت ثابت ۰/۴۷ مولار از اسید اگزالیک صورت گرفتند که این میزان غلظت با توجه به نتایج به‌دست آمده از آزمایش‌های پیش از پژوهش حاضر و با توجه به واکنش‌های محتمل در مجموعه انتخاب شده است. جدول (۱) شرایط انجام هر کدام از آزمایش‌ها و نیز شکل (۱)، روند نمای



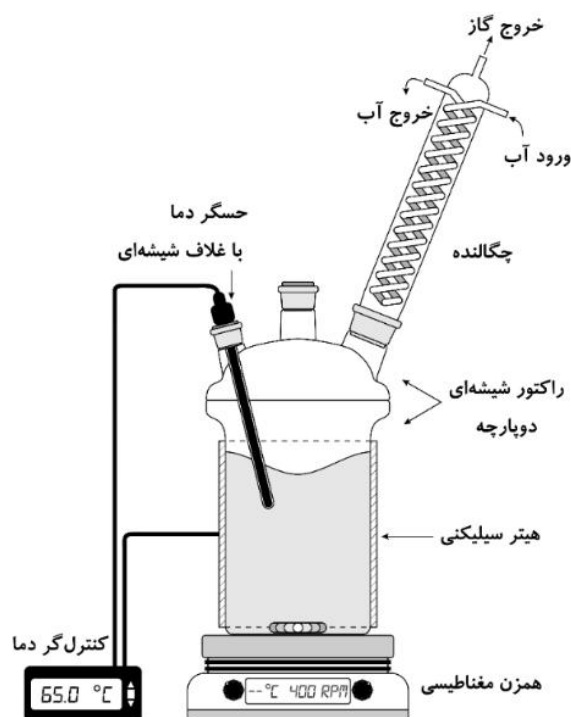
شکل ۱- روند نمای مراحل انجام آزمایش‌ها

جدول ۲- آزمون شیمیایی کنسانتره ایلمنیت برحسب درصد وزنی

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

محدوده ۸۸ - ۱۲۵ میکرومتر قرار گرفته است.  
 (ب) تشویه قلیایی: عملیات تشویه در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد، به مدت چهار ساعت و بر روی ۵۰ گرم کنسانتره ایلمنیت و ۶۴ گرم نمک کربنات سدیم (معادل ۱/۵ برابر مقدار

ساعت و با سرعت گردش آسیا ۲۰۰ دور بر دقیقه انجام پذیرفت. بررسی ایلمنیت آسیا شده با الک‌های آزمایشگاهی تولید شده توسط شرکت استیل دماوند (دارای استاندارد ASTM) نشان داد که اندازه ذرات کنسانتره آسیا شده در



شکل ۲- تصویر نمادین تجهیزات مورد استفاده در مرحله لیچینگ اسیدی آزمایش‌ها

بنابراین به منظور جلوگیری از اثر پرتوهای فرابنفش موجود در نور مرئی بر روند واکنش‌ها و ایجاد شرایط ثابت برای تمام آزمایش‌ها، تمامی تجهیزات لیچینگ توسط فویل آلومینیمی پوشش داده شد. پیش از انجام لیچینگ، اسید تهیه شده تا دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شده و سپس مقدار ۱۵ گرم از رسوب حاصل از مرحله لیچینگ در آب به اسید افزوده شد و عملیات لیچینگ به مدت چهار ساعت ادامه یافت. در نهایت رسوب لیچینگ اسیدی توسط دولایه کاغذ صافی از محلول لیچینگ جدا شد. شکل (۲)، تصویر نمادین تجهیزات مورد استفاده برای لیچینگ اسیدی را نمایش می‌دهد.

ه) کلسینه کردن: برای انجام این مرحله، مقدار دو گرم از رسوب حاصل از لیچینگ اسیدی داخل بوته‌های چینی توزین شده و برای مدت زمان دو ساعت در کوره مافل با دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد و در اتمسفر محیط قرار داده شد.

و) تعیین میزان خلوص و ارزیابی فازی دی‌اکسید تیتانیم استخراج شده: برای تعیین مقدار عنصر تیتانیم در محصول نهایی از روش اسپکتروفتومتری استفاده شد. بدین صورت که

استوکیومتری) که دارای اندازه دانه در محدوده ۸۸-۲۱۲ میکرومتر بود، با استفاده از کوره مافل در اتمسفر محیط انجام شد. اختلاط مواد اولیه به جهت سهولت توسط دست انجام شد و در نهایت محصول تشویه به گونه‌ای خرد شد تا کاملاً از الک شماره ۶۰ (۲۵۰ میکرومتر) عبور کند.

ج) لیچینگ در آب: در این مرحله، ۴۰ گرم محصول تشویه وارد ۵۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر شده و به مدت یک ساعت با استفاده از همزن مغناطیسی با سرعت چرخش ۴۰۰ دور بر دقیقه و در دمای محیط تحت لیچینگ قرار گرفت. در پایان رسوب لیچینگ در آب توسط دولایه کاغذ صافی از محلول لیچینگ جدا شد.

د) لیچینگ در اسید: به منظور انجام عملیات لیچینگ، از یک راکتور شیشه‌ای دوپارچه پنج دهانه با حجم یک لیتر، هیتر سیلیکونی متصل به کنترل کننده دمای PID (با دقت کنترل دما  $\pm 0.1$  درجه سانتی‌گراد)، کندانسور و همزن مغناطیسی استفاده شد. تابش فرابنفش با ایجاد یک واکنش فوتوشیمیایی سبب می‌شود که احیای آهن (III) در اسید اگزالیک تسریع شود؛

جدول ۳- شرایط و نتایج به دست آمده از آزمایش ها با اسید اگزالیک ۰/۴۷ مولار و مقادیر مختلف اتانول و اسید آسکوربیک (حداکثر مقدار  $TiO_2$  که می تواند استخراج شود: ۴/۹۵ گرم)

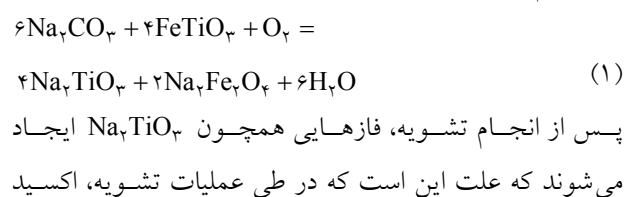
| ردیف | محیط اسید  | اسید آسکوربیک (مولار) | $TiO_2$ به دست آمده (گرم) | $Fe_2O_3$ | خلوص $TiO_2$ | بازیابی $TiO_2$ |
|------|------------|-----------------------|---------------------------|-----------|--------------|-----------------|
| ۱    | آب مقطر    | ۰                     | ۲/۲۷                      | ٪۱۱/۷۰    | ٪۷۵/۴۸       | ٪۴۵/۸۵          |
| ۲    | آب مقطر    | ۰/۰۰۵                 | ۲/۳۲                      | ٪۴/۳۵     | ٪۷۸/۸۲       | ٪۴۶/۸۶          |
| ۳    | آب مقطر    | ۰/۰۱                  | ۱/۵۱                      | ٪۸/۷۳     | ٪۷۹/۱۷       | ٪۳۰/۵۰          |
| ۴    | اتانول ٪۴۸ | ۰                     | ۲/۸۶                      | ٪۲۷/۷۲    | ٪۶۴/۵۰       | ٪۵۷/۷۷          |
| ۵    | اتانول ٪۴۸ | ۰/۰۰۵                 | ۳/۱۷                      | ٪۷/۲۱     | ٪۸۹/۹۲       | ٪۶۴/۰۴          |
| ۶    | اتانول ٪۴۸ | ۰/۰۱                  | ۳/۰۷                      | ٪۱۰/۳۴    | ٪۸۵/۷۱       | ٪۶۲/۰۲          |
| ۷    | اتانول ٪۷۰ | ۰/۰۰۵                 | ۴/۰۱                      | ٪۲۲/۶۳    | ٪۸۰/۷۸       | ٪۸۱/۰۱          |
| ۸    | اتانول ٪۷۰ | ۰/۰۱                  | ۳/۷۷                      | ٪۲۶/۵۶    | ٪۷۳/۲۹       | ٪۷۶/۱۶          |
| ۹    | اتانول ٪۹۶ | ۰/۰۰۵                 | -                         | -         | ٪۴۲/۲۳       | -               |
| ۱۰   | اتانول ٪۹۶ | ۰/۰۱                  | -                         | -         | ٪۴۰/۷۴       | -               |
| ۱۱   | اتانول ٪۴۸ | ۰/۰۰۵                 | ۳/۸۲                      | ٪۶/۴۷     | ٪۹۳/۲۹       | ٪۷۷/۱۷          |
| ۱۲   | اتانول ٪۴۸ | ۰/۰۰۵                 | ۳/۴۸                      | ٪۹/۰۲     | ٪۹۰/۸۷       | ٪۷۰/۳۰          |

(۱) ۱۶ ساعت و (۲) ۸۰ درجه سانتی گراد

شده در هر مرحله از آزمایش ها کاملاً مشخص است، محاسبات انجام شده براساس واکنش های حاکم بر مراحل نشان می دهد که حداکثر مقدار دی اکسید تیتانیم قابل دستیابی برابر با ۴/۹۵ گرم است؛ بنابراین با توجه به جرم محصول به دست آمده می توان در مورد میزان بازیابی هر آزمایش اظهار نظر کرد. پیش از بررسی نتایج آورده شده در جدول (۳)، در ابتدا به بررسی اجمالی واکنش های حاکم بر مراحل هر آزمایش پرداخته می شود تا بتوان با نیم نگاهی به واکنش های حاکم، داده های حاصل را تفسیر کرد.

### ۳-۱- واکنش های شیمیایی حاکم بر مراحل

تشویه قلیایی ایلمنیت توسط نمک کربنات سدیم طی واکنش (۱) انجام می شود [۱۴].



۰/۱ گرم از نمونه نهایی، به ۲۵ میلی لیتر اسید سولفوریک ۹۸ درصد و یک گرم سولفات آمونیم افزوده شده و به مدت سه ساعت حرارت داده شد تا کاملاً حل شود. به منظور ظاهر سازی رنگ تیتانیم در نمونه های حل شده، از آب اکسیژنه ۳۳ درصد استفاده شد. برای تعیین میزان آهن موجود در محصول نهایی از آزمون جذب اتمی توسط دستگاه GBC-Avanta Sigma و برای تعیین فازهای محصول نهایی از آزمون پراش پرتو ایکس<sup>۱</sup> (XRD) توسط دستگاه JEOL JDX-8030 و با پرتو ایکس Cu-K $\alpha$  با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم بهره برده شد.

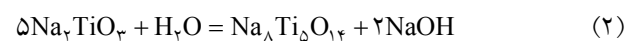
### ۳-۲ نتایج و بحث

شرایط انجام، جرم، مقدار خلوص، مقدار بازیابی و همچنین مقدار هماتیت موجود در محصول به دست آمده از هر کدام از آزمایش ها در جدول (۳) آورده شده است.

میزان خلوص محصول نهایی براساس آزمون های انجام شده گزارش شده است. نظر به اینکه مقدار مواد به کار برده

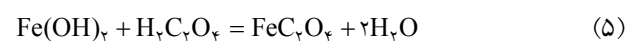
سدیم به سطح دانه‌های کنسانتره ایلمنیت حمله کرده و باعث ایجاد تخلخل‌هایی در سطح می‌شود که سبب مهاجرت اکسید سدیم به مغز دانه‌ها شده و واکنش با آهن و تیتانیوم برای تولید فریت آهن و تیتانات سدیم را در پی دارد. بررسی سینتیکی تشویه قلیایی ایلمنیت در دماهای ۷۰۰-۹۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان داده است که این فرایند تحت کنترل نفوذ بوده و با افزایش نسبت مقدار نمک قلیایی به دی‌اکسید تیتانیوم موجود در نمونه در یک دمای ثابت، می‌توان امکان تبدیل دی‌اکسید تیتانیوم به تیتانات سدیم را افزایش داد [۴ و ۶].

در مرحله بعد که لیچینگ توسط آب انجام می‌شود، انتظار می‌رود که واکنش‌های (۲) تا (۴) انجام شده و طی آن فریت آهن و تیتانات سدیم با آب وارد واکنش شده و در نهایت فریت آهن به صورت هیدروکسید آهن (III) در آید [۱۴]:



تیتانات فلزات قلیایی و تیتانات سدیم- آهن در آب به صورت نامحلول هستند و در مقابل، فریت سدیم در آب حل می‌شود. تیتانات قلیایی به همراه هیدروکسید آهن به عنوان نتیجه لیچینگ در آب، در کف ظرف واکنش جمع می‌شوند. در نهایت به علت انحلال سدیم در آب، میزان pH محلول حاصل از این مرحله بالاتر از ۱۲ خواهد بود.

در مرحله لیچینگ توسط اسید اگزالیک، واکنش‌های (۵) و (۶) میان اسید اگزالیک و اجزای رسوب کرده در مرحله قبل انجام می‌گیرد [۱۴]. حال هرچه ناخالصی‌ها در مرحله پیشین بهتر حذف شده باشند، از میان برداشتن ناخالصی‌های باقی‌مانده توسط لیچینگ با اسید اگزالیک، تسهیل می‌شود:



نظرات متفاوتی در مورد چگونگی عملکرد اسید اگزالیک در حذف آهن وجود دارد [۳۳-۳۵]. نحوه عملکرد اسید اگزالیک را می‌توان این‌طور تبیین کرد که انحلال آهن (III) توسط اسیدهای آلی شامل سه مرحله جذب لیگاند آلی در سطح ذرات حاوی اکسید فلزی مورد نظر، انحلال غیراحیایی و انحلال

احیایی است. مرحله انحلال احیایی خود شامل دو مرحله نهفتگی و خود پیش‌رونده است. اتفاق مهمی که در انحلال احیایی رخ می‌دهد، ایجاد آهن (II) و وارد شدن آن به محلول بوده و در اثر این اتفاق غلظت آن به آرامی در محلول افزایش پیدا می‌کند. حال هر چه میزان یون‌های آهن (II) موجود در محلول کمتر باشد، این مرحله با سرعت کمتری پیش می‌رود. احیای آهن (III) به آهن (II) به علت انتقال الکترون از طریق کمپلکس‌های جذب شده در سطح توسط اسیدهای آلی صورت می‌گیرد [۳۵]. بنابراین، اگر از عاملی بتوان استفاده کرد که سرعت این مرحله را افزایش دهد، سینتیک واکنش بهبود یافته و این مرحله سریع‌تر طی خواهد شد. از جمله موارد بهبود دهنده این مرحله می‌توان به افزودن  $\text{Fe}^{2+}$  به محلول [۳۵] و یا استفاده از اسید آسکوربیک اشاره کرد. در نهایت، آهن (II) تشکیل شده در مراحل گذشته توسط لیگاندهای آلی کمپلکس شده و این کمپلکس‌های محلول سبب حذف آهن از مجموعه می‌شود.

### ۳-۲- تأثیر اسید آسکوربیک بر روند تغییرات میزان خلوص و میزان بازیابی

با مقایسه نتایج آزمایش‌های ۱ و ۲ از جدول (۳) می‌توان گفت که افزایش خلوص و نیز بهبود میزان بازیابی به علت حضور اسید آسکوربیک و در پی آن با حذف بهتر آهن صورت گرفته است؛ زیرا همان‌طور که اشاره شد، حضور اسید آسکوربیک سبب سرعت بخشیدن به واکنش تشکیل کمپلکس‌های آهن با تسهیل تبدیل آهن (III) به آهن (II) می‌شود و با توجه به اینکه این احیا شدن سبب کاهش بار و ایجاد تغییراتی در اندازه فیزیکی اتم‌های آهن می‌شود، بنابراین جدایش ساده‌تر آهن از ساختار را در پی خواهد داشت. در پایان، این جدایش بهتر آهن از ساختار سبب می‌شود تا حذف آهن به علت حضور کمپلکس‌کننده‌های اگزالات موجود در محلول در اثر تجزیه اسید اگزالیک، بهتر انجام گیرد که در نتیجه آن خلوص دی‌اکسید تیتانیوم افزایش پیدا خواهد کرد. افزایش میزان خلوص در اثر



استفاده از اسید آسکوربیک به این دلیل رخ می دهد که مقادیر کمی از این اسید می تواند سبب افزایش میزان کمپلکس های اگزالات آهن محلول در مجموعه شود و این کمپلکس های محلول در اثر فیلتر کردن رسوب، حذف شده که در نتیجه خلوص محصول در اثر حذف بهتر آهن افزایش پیدا می کند.

بررسی نتایج آزمایش های ۱ و ۳ از جدول (۳) نشان می دهد که استفاده از مقادیر بالاتر اسید آسکوربیک می تواند باعث افزایش میزان خلوص شده و همچنین سبب کاهش میزان هماتیت موجود در نمونه نهایی شود؛ اما شدیداً میزان بازیابی دی اکسید تیتانیم را کاهش می دهد. با اینکه مقادیر بالاتر از اسید آسکوربیک همچنان سبب افزایش میزان خلوص و حذف آهن می شود، اما این میزان حذف آهن نسبت به زمانی که از مقادیر کمتری از اسید آسکوربیک استفاده می شود، کاهش پیدا می کند. کاهش شدید میزان بازیابی را می توان به این موضوع نسبت داد که ترکیب اسید اگزالیك و اسید آسکوربیک توانایی بالایی در انحلال دی اکسید تیتانیم دارد [۱۳] و کمپلکس اگزالاتی که در طی انحلال تشکیل می شود در آب محلول بوده [۳۶] و همین امر سبب می شود که جدایش اگزالات تیتانیم محلول در آب از رسوب نهایی، سبب از دست رفتن مقادیر قابل توجهی از دی اکسید تیتانیم موجود در ماده اولیه شود. باید توجه داشت که کمپلکس اگزالات آهن دارای حد حلالیت معینی در محیط است که اگر میزان این کمپلکس از حد حلالیت بیشتر شود، طبیعتاً رسوب خواهد کرد.

**۳-۳- تأثیر اتانول بر روند تغییرات میزان خلوص و میزان بازیابی**  
پژوهش ها نشان داده اند امکان انحلال دی اکسید تیتانیم توسط اسید آسکوربیک تا ۴۵ درصد و توسط اسید اگزالیك تا ۴۰ درصد میسر است و نیز استفاده هم زمان از این دو اسید می تواند لیچینگ دی اکسید تیتانیم را تا حد ۶۰ درصد افزایش دهد که در این میان اسید آسکوربیک تنها نقش احیا کننده را ایفا می کند ولی اسید اگزالیك هم در احیا هم در کیت کردن شرکت می کند [۱۳]. بنابراین طبق این بررسی ها باید بیان داشت که روشی باید

پیگیری شود تا بتوان از لیچینگ دی اکسید تیتانیم ممانعت کرده و این فاز را به آنچه در محفظه واکنش رسوب می کند، منتقل کرد. حضور اتانول می تواند باعث ایجاد این اثر شود زیرا در صورت تشکیل کمپلکس های تیتانیم توسط اسید اگزالیك، این کمپلکس ها در اتانول نامحلول خواهند بود [۳۶].

با مقایسه نتایج آزمایش های ۱ و ۴ از جدول (۳)، قابل بیان است که استفاده از اتانول به جای آب مقطر به عنوان محیط اصلی تهیه اسید می تواند سبب کاهش چشمگیر میزان خلوص و افزایش قابل توجه میزان بازیابی و نیز مقدار آهن موجود در محصول پایانی شود. افزایش خلوص، کاهش بازیابی و نیز افزایش مقدار آهن موجود در دی اکسید تیتانیم را می توان به تغییرات انجام شده در حد حلالیت آهن و تیتانیم موجود در محلول مربوط دانست. عملکرد اتانول با توجه به آزمایش های موجود در جدول اصلی نتایج به این صورت قابل توجیه است که استفاده از اتانول می تواند سبب افزایش حد حلالیت آهن شود اما این افزایش حد حلالیت تا مقدار معینی ادامه می یابد. به عبارت دیگر، در صورتی که درصد اتانول موجود در محلول اصلی لیچینگ افزایش پیدا کند، این افزایش درصد سبب کاهش میزان حد حلالیت کمپلکس های آهن موجود در ساختار می شود که در صورت صحت این موضوع، با کاهش حد حلالیت و در پی آن افزایش مقدار کمپلکس های اگزالات آهن موجود در مجموعه، امکان رسوب اگزالات آهن افزایش یافته و از میزان خلوص نمونه نهایی در حد قابل توجهی کاسته می شود؛ اما به نظر می رسد که استفاده از مقادیر بالاتر اتانول باعث می شود که اگر کمپلکس های اگزالات تیتانیم تشکیل شده باشند، احتمال نامحلول بودن این کمپلکس ها افزایش یافته و همین امر سبب افزایش میزان بازیابی شود اما چون کمپلکس های اگزالات آهن نامحلول نیز در مجموعه وجود دارد، بنابراین از میزان خلوص محصول کاسته خواهد شد. به عبارت دیگر چون میزان افزایش جرم محصول به دست آمده در اثر استفاده از اتانول، بسیار بیشتر از میزان کاهش خلوص در اثر افزایش مقدار کمپلکس آهن رسوب کرده در محصول نهایی

است، بنابراین میزان بازیابی در اثر به‌کار بستن اتانول، افزایش قابل توجهی خواهد داشت.

در مورد مکانیزم عملکرد الکل‌ها در لیچینگ با اسیدها می‌توان گفت که تمایل به جذب پروتون توسط الکل‌ها، سبب تجزیه بهتر اسید شده و واکنش میان آنیون اسید و اکسید فلزی تسهیل می‌شود [۲۹]؛ به‌صورتی که الکل موجود در محیط به‌صورت باز برونستد- لوری و اسید موجود به شکل اسید برونستد- لوری عمل خواهد کرد. همچنین افزایش توان لیچینگ اسید در اثر افزودن اتانول می‌تواند به‌علت تغییرات ایجاد شده در میزان سطح تماس میان ایلمنیت و محلول لیچینگ باشد. با توجه به اینکه الکل‌ها نسبت به اسیدها و آب قطبیت کمتری دارند، می‌توانند به‌صورت بهتری به داخل حفرات ایلمنیت نفوذ کرده و در نهایت این ترشوندگی سبب تسهیل نفوذ اسید در ساختار ایلمنیت شده و باعث افزایش میزان قدرت لیچینگ اسید شود [۲۸].

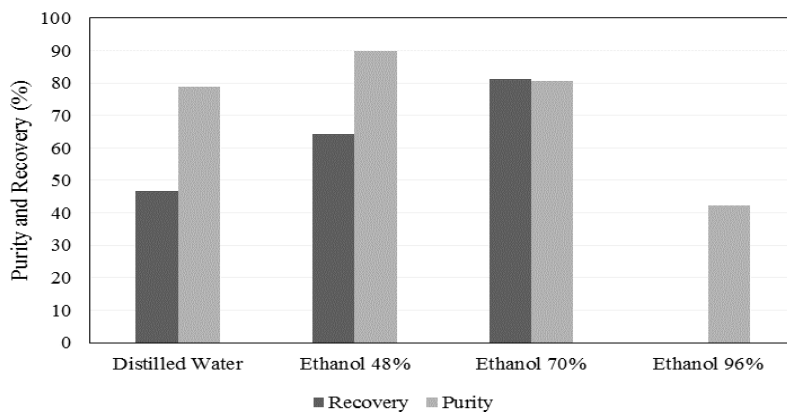
#### ۳-۴- تأثیر حضور هم‌زمان اتانول و اسید آسکوربیک

با بررسی نتایج آزمایش‌های ۴ و ۵ از جدول (۳) می‌توان دریافت که استفاده از مقدار مناسب اسید آسکوربیک در حضور درصد متعادلی از اتانول، سبب افزایش چشمگیر میزان خلوص و بازیابی (در مقایسه با زمانی که تنها از اتانول به‌منظور افزایش میزان بازیابی استفاده شود) می‌شود؛ به‌صورتی که حضور توأم اسید آسکوربیک و اتانول باعث افزایش خلوص به میزان ۲۵/۴۲ درصد و نیز بهبود بازیابی به میزان ۶/۲۹ درصد می‌شود. مقایسه آزمایش‌های ۴ و ۶ از جدول (۳) نشان می‌دهد که افزایش مقدار اسید آسکوربیک در حضور اتانول ۴۸ درصد در مقایسه با حضور اتانول و عدم حضور اسید آسکوربیک، همچنان سبب افزایش میزان خلوص و بازیابی  $TiO_2$  شده و از میزان آهن موجود در نمونه می‌کاهد؛ اما این میزان افزایش خلوص و بازیابی، کمتر از میزان افزایش در اثر استفاده از مقادیر کمتر اسید آسکوربیک بوده و کاهش کمتری نیز در مقدار آهن موجود در نمونه رخ می‌دهد.

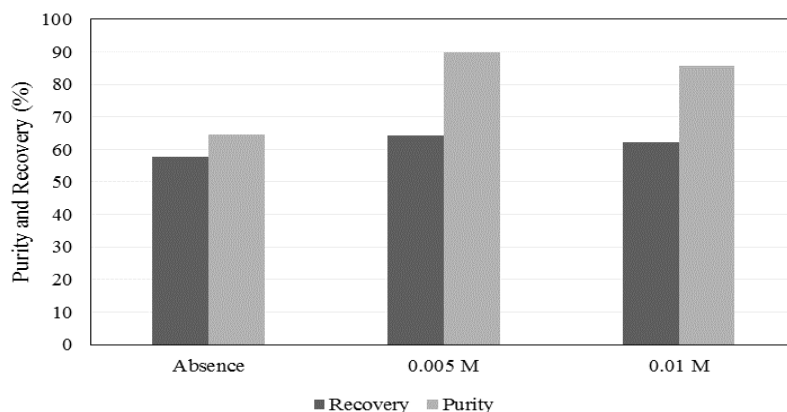
با توجه به نتایج آزمایش‌های ۵ و ۷ از جدول (۳) و مبتنی بر آنچه در پژوهش‌های گذشته انجام شده است، می‌توان گفت که استفاده از اتانول دارای حدی معین در بهبود لیچینگ آهن از ماده تحت لیچینگ است و افزایش استفاده از آن سبب کاهش لیچینگ آهن و حذف آن می‌شود که علت را می‌توان در کاهش یافتن حد حلالیت آهن جستجو کرد. علت افزایش میزان بازیابی دی‌اکسید تیتانیم نیز به بحث کاهش حد حلالیت نسبت داده می‌شود که حضور اتانول حد حلالیت تیتانیم را کاهش می‌دهد؛ زیرا در صورتی که از اتانول در محلول لیچینگ استفاده شود، اگر کمپلکس‌آگزالات تیتانیم در مجموعه تشکیل شود آنگاه این کمپلکس تیتانیم در اتانول نامحلول بوده و رسوب خواهد کرد [۳۶]؛ بنابراین استفاده از اتانول باعث افزایش میزان بازیابی دی‌اکسید تیتانیم خواهد شد.

اثر حضور هم‌زمان اسید آسکوربیک و اتانول را این‌گونه می‌توان تشریح کرد که حضور اتانول به‌علت خاصیت بازی‌اش در قیاس با اسید آگزالیک سبب می‌شود که تجزیه اسید آگزالیک در محیط تسهیل شده و اتانول با جذب پروتون آزاد شده در اثر تجزیه اسید آگزالیک، سبب بهبود کارکرد این اسید می‌شود زیرا که این امکان بیش از پیش در اختیار یون آگزالات قرار می‌گیرد که بتواند در ساختار ذرات موجود در محلول لیچینگ وارد شده و آهن موجود را کی‌لیت کند. بنابراین اتانول با جذب پروتون حاصل از تجزیه زمان بر اسید آگزالیک، به اتانول پروتونه تبدیل شده و آنیون آگزالات وارد محلول می‌شود. نظر به اینکه استفاده از اسید آسکوربیک از طریق واکنش در سطح ذره هیدروکسیدی و احیای آهن (III) به آهن (II) می‌تواند سبب افزایش سرعت و بهبود سینتیک واکنش احیای هیدروکسید آهن شود، آنیون‌های آگزالات امکان کی‌لیت کردن و تشکیل کمپلکس با آهن (II) را بیش از پیش در اختیار داشته و سبب بهبود لیچینگ آهن و کاهش میزان حد حلالیت کمپلکس‌های تیتانیم شده و افزایش خلوص و بازیابی را در پی آن به همراه داشته‌است.

با استفاده از مقایسه نتایج حاصل از آزمایش‌های ۱ و ۵ از جدول (۳)، می‌توان به اثر استفاده هم‌زمان اسید آسکوربیک و



شکل ۳- اثر افزایش مقدار اتانول بر خلوص و بازیابی محصول نهایی در حضور اسید آسکوربیک ۰/۰۰۵ مولار



شکل ۴- بررسی اثر افزایش مقدار اسید آسکوربیک در حضور اتانول ۴۸ درصد

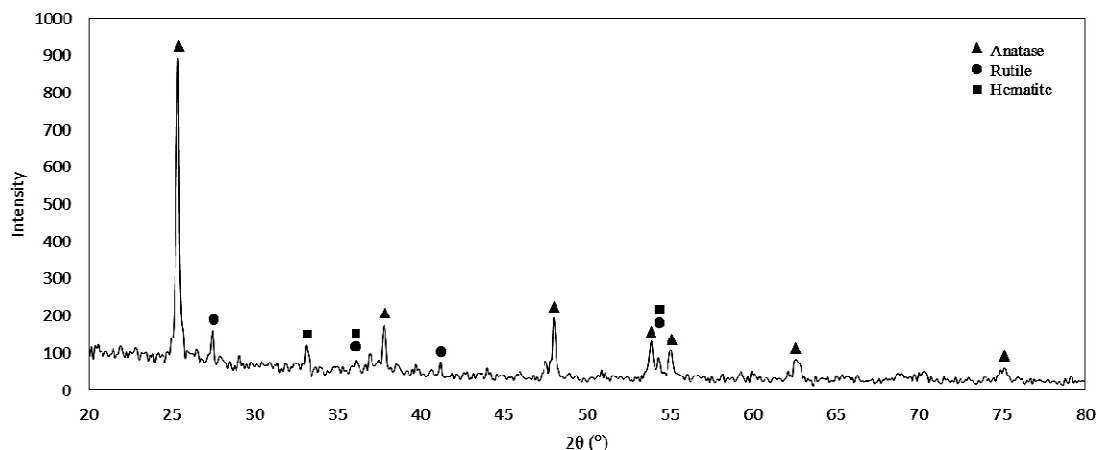
استفاده از سه مقدار اسید آسکوربیک در اتانول ۴۸ درصد به عنوان محیط اصلی اسید، نمایش می دهد. همان طور که مشاهده می شود، استفاده از اسید آسکوربیک ۰/۰۰۵ مولار سبب افزایش میزان خلوص و بازیابی شده و این در حالی است که استفاده از اسید آسکوربیک ۰/۰۱ مولار باعث کاهش میزان خلوص و همچنین بازیابی در محیط اتانول ۴۸ درصد شده است. نظر به مباحث مطرح شده می توان علت را در افزایش میزان کمپلکس آهن نامحلول در اتانول دانست که در نهایت سبب کاهش میزان خلوص محصول نهایی شده است.

با توجه به نتایج به دست آمده از ۱۰ آزمایش قبل و اثر توأمان اسید آسکوربیک و اتانول تصمیم گرفته شد تا از مقدار اسید آسکوربیک ۰/۰۰۵ مولار و اتانول ۴۸ درصد (که بهترین

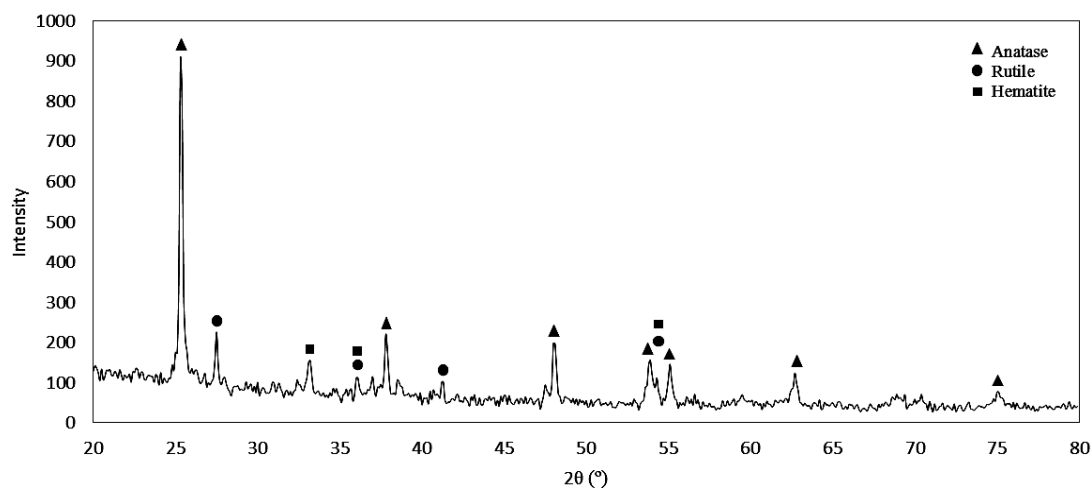
اتانول به عنوان افزودنی ها اشاره کرد. استفاده هم زمان از اتانول و اسید آسکوربیک در محیطی که اسید آگزالیک به عنوان عامل اصلی لیچینگ مطرح است، می تواند سبب افزایش خلوص به میزان ۱۴/۴۳ درصد و نیز افزایش بازیابی به مقدار ۱۸/۳۲ درصد شود.

شکل (۳) روند تغییرات انجام شده در اثر استفاده از اتانول را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، استفاده از اتانول ۴۸ درصد به جای آب مقطر و همچنین استفاده از اتانول ۷۰ درصد به جای اتانول ۴۸ درصد می تواند سبب افزایش میزان بازیابی دی اکسید تیتانیم شود؛ اما این روند افزایشی تا اتانول ۹۶ درصد ادامه پیدا نمی کند که علت را می توان ممانعت اتانول از انحلال و حذف آهن دانست.

شکل (۴) چگونگی تغییرات میزان خلوص و بازیابی را در اثر



شکل ۵- الگوی پراش پرتو ایکس محصول نهایی آزمایش شماره ۵ با شرایط اتانول ۴۸ درصد و اسید آسکوربیک ۰/۰۵ مولار



شکل ۶- الگوی پراش پرتو ایکس محصول نهایی آزمایش شماره ۶ با شرایط اتانول ۴۸ درصد و اسید آسکوربیک ۰/۰۱ مولار

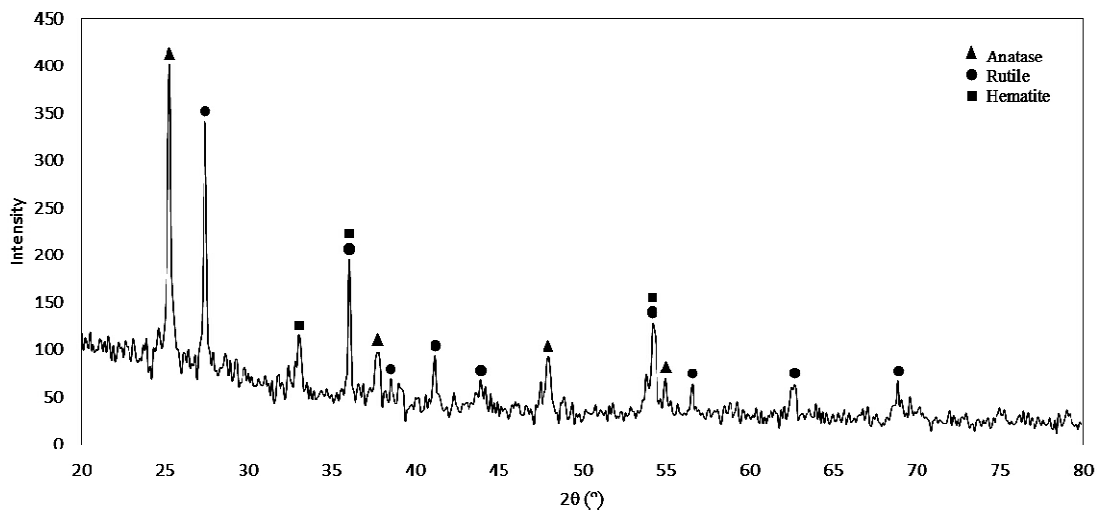
موجود در نمونه بتواند بهتر کمپلکس شده و از طریق فیلتر کردن محلول حذف شود وجود خواهد داشت و از منظر دیگر، امکان تشکیل کمپلکس های تیتانیومی بهبود یافته و با افزایش زمان، امکان رسوب کردن این کمپلکس ها افزایش پیدا می کند. به همین دلیل با افزایش زمان و دما می توان ادعا داشت که کمپلکس شدن هر دو جزء اصلی بهبود پیدا می کند اما بهبود کمپلکس شدن آهن در جهت حذف آن و بهبود تشکیل کمپلکس تیتانیم در جهت تشکیل ترکیب نامحلول و ترسیب آن است.

### ۳-۵- مشخصه یابی دی اکسید تیتانیم استخراج شده

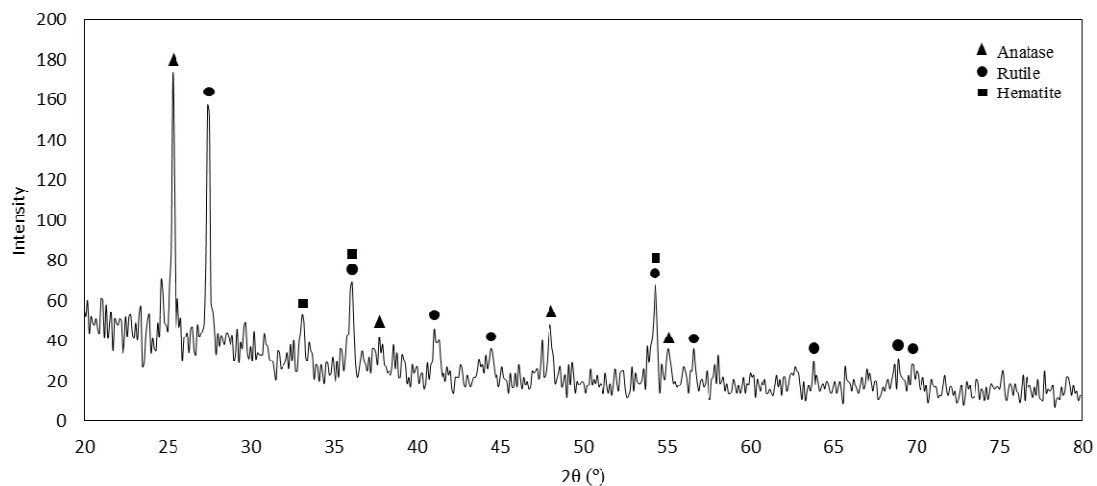
شکل های (۵) تا (۸) نتایج حاصل از آزمون پراش پرتو ایکس

نتایج را نیز در پی داشته است) برای آزمایش های ۱۱ و ۱۲ که به ترتیب در دما و مدت زمان لیچینگ بالاتری انجام می شوند، استفاده شود. نتایج حاصل از این دو آزمایش نشان می دهد که استفاده از دما و زمان لیچینگ بالاتر سبب می شود که میزان خلوص و بازیابی محصول نهایی افزایش پیدا کند.

افزایش میزان خلوص و بازیابی در اثر افزایش زمان را می توان به افزایش امکان ترسیب کمپلکس های تیتانیم و نیز امکان لیچینگ بهتر آهن در محیط مربوط دانست، زیرا تجزیه اسید اگزالیک در محیط و نیز تشکیل کمپلکس های آهن و تیتانیم زمان بر بوده و سبب افزایش میزان خلوص و در نهایت افزایش میزان بازیابی می شود. با افزایش زمان و دما امکان اینکه آهن



شکل ۷- الگوی پراش پرتو ایکس محصول نهایی آزمایش شماره ۱۱ با شرایط اتانول ۴۸ درصد، اسید آسکوربیک ۰/۰۰۵ مولار و زمان لیچینگ ۱۶ ساعت



شکل ۸- الگوی پراش پرتو ایکس محصول نهایی آزمایش شماره ۱۲ با شرایط اتانول ۴۸ درصد، اسید آسکوربیک ۰/۰۰۵ مولار و دمای لیچینگ ۸۰ درجه سانتی گراد

تبدیل وابسته به شرایط بسیاری از جمله نوع اسید مورد استفاده در فرایند لیچینگ، مدت زمان و دمای کلسینه کردن، چگونگی انجام فرایند و دیگر شرایط خواهد بود. بنابراین با توجه به شدت کمتر پیک اصلی فاز روتیل نسبت به پیک اصلی فاز آناتاز در شکل های (۷) و (۸) قابل بیان است که فرایند تبدیل دی اکسید تیتانیم از فاز آناتاز به روتیل در حال انجام بوده است و با تغییر شرایط امکان تغییر فاز محصول از آناتاز به روتیل ممکن خواهد بود.

برای آزمایش های ۵، ۶، ۱۱ و ۱۲ که حائز بهترین نتایج بودند را نشان می دهد که تحلیل و بررسی پیک های پراش پرتو ایکس توسط نرم افزار X'Pert HighScore Plus انجام شده است. براساس نتایج می توان بیان داشت که دی اکسید تیتانیم حاصل از آزمایش های ۱۱ و ۱۲، ترکیبی از فازهای آناتاز و روتیل را نشان می دهد و این در حالی است که فاز غالب در نتایج آزمایش های پنج و شش آناتاز است. باید توجه داشت که دمای معینی برای تبدیل فازی از آناتاز به روتیل وجود ندارد و این

## ۴- نتیجه گیری

نتایج به دست آمده از بررسی حاضر نشان داد که:

۱) استفاده از اسید آسکوربیک در حضور اسید اگزالیک به عنوان یک افزودنی می تواند سبب افزایش میزان خلوص دی اکسید تیتانیم استخراج شده از ایلمنیت تشویه شده شود؛ اما ذکر این نکته حائز اهمیت است که به کار بردن مقادیر بالایی از اسید آسکوربیک، از طریق تشکیل کمپلکس آهن نامحلول، سبب کاهش میزان خلوص خواهد شد.

۲) حضور انفرادی اتانول در محیط لیچینگ اسیدی می تواند سبب افزایش میزان بازیابی دی اکسید تیتانیم استخراج شده تا حد ۱۲/۰۳ درصد شود، اما باید توجه داشت که افزایش میزان درصد اتانول در محیط اسید می تواند به عنوان یک عامل

ممانعت کننده از لیچینگ آهن عمل کند.

۳) استفاده هم زمان از اتانول و اسید آسکوربیک در محیط اسید اگزالیک سبب افزایش میزان خلوص و میزان بازیابی دی اکسید تیتانیم استخراج شده می شود، به صورتی که وجود اسید آسکوربیک در لیچینگ اسیدی در حضور اتانول باعث افزایش ۲۵/۴۲ درصد خلوص و نیز بهبود ۶/۲۹ درصد میزان بازیابی می شود.

۴) بهترین شرایط لیچینگ از نظر مقدار اجزای محیط اسید را می توان اسید اگزالیک ۰/۴۷ مولار، اسید آسکوربیک ۰/۰۰۵ مولار و اتانول ۴۸ درصد معرفی کرد که در بهترین حالت منجر به دستیابی به محصولی با خلوص ۹۳/۲۹ درصد و بازیابی ۷۷/۱۰ درصد می شود.

## واژه نامه

### 1. X-Ray Diffraction

## مراجع

1. Sang, L., Zhao, Y., and Burda, C., "TiO<sub>2</sub> Nanoparticles as Functional Building Blocks", *Chemical Reviews*, Vol. 114, No. 19, pp. 9283-9318, 2014.
2. Chen, G., Song, Z., Chen, J., Peng, J., and Srinivasakannan, C., "Evaluation of the Reducing Product of Carbonthermal Reduction of Ilmenite Ores", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 577, pp. 610-614, 2013.
3. Habashi, F., *Handbook of Extractive Metallurgy II*, p. 1140, Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
4. Ephraim, J. K., and Jha, A., "Leaching Studies of Alkali Roasted Bomarilmenite and Anatase During the Processing of Synthetic Rutile", *Hydrometallurgy*, Vol. 152, pp. 113-119, 2015.
5. Chen, Y., Hwang, T., Marsh, M., and Williams, J. S., "Mechanically Activated Carbothermic Reduction of Ilmenite", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 28, No. 5, pp. 1115-1121, 1997.
6. Nafeaa, I. A., Zekry, A. F., Farag, A. B., Khalifa, M. G., El-Hussiny, N. A., and Shalabi, M. E. H., "Kinetic Study of Formation of Sodium Titanets by Roasting of Soda Ash and Ilmenite Ore Concentrate", *Indian Chemical Engineer*, Vol. 55, No. 4, pp. 283-293, 2013.
7. Sanchez-Segado, S., Makanyire, T., Escudero-Castejon, L., Hara, Y., and Jha, A., "Reclamation of Reactive Metal Oxides from Complex Minerals using Alkali Roasting and Leaching: An Improved Approach to Process Engineering", *Green Chemistry*, Vol. 17, No. 4, pp. 2059-2080, 2015.
8. Manhique, A. J., Focke, W. W., and Madivate, C., "Titania Recovery from Low-Grade Titaniferous Minerals", *Hydrometallurgy*, Vol. 109, No. 3-4, pp. 230-236, 2011.
9. Liu, Y., Qi, T., Chu, J., Tong, Q., and Zhang, Y., "Decomposition of Ilmenite by Concentrated KOH Solution under Atmospheric Pressure", *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 81, No. 2, pp. 79-84, 2006.
10. Lahiri, A., and Jha, A., "Selective Separation of Rare Earths and Impurities from Ilmenite Ore by Addition of K<sup>+</sup> and Al<sup>3+</sup> Ions", *Hydrometallurgy*, Vol. 95, No. 3-4, pp. 254-261, 2009.
11. Foley, E., and MacKinnon, K. P., "Alkaline Roasting of Ilmenite", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 1, No. 3-4, pp. 566-575, 1970.
12. Meng, F., Liu, Y., Chu, J., Wang, W., and Qi, T., "Structural Control of Na<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> in Pre-Treating Natural Rutile Ore by Alkali Roasting for TiO<sub>2</sub> Production", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 92, No. 8, pp. 1346-1352, 2014.

13. Mukherjee, A., Raichur, A. M., and Modak, J. M., "Dissolution Studies on TiO<sub>2</sub> with Organics", *Chemosphere*, Vol. 61, No. 4, pp. 585-588, 2005.
14. Sanchez-Segado, S., Lahiri, A., and Jha, A., "Alkali Roasting of Bomar Ilmenite: Rare Earths Recovery and Physico-Chemical Changes", *Open Chemistry*, Vol. 13, No. 1, pp. 270-278, 2014.
15. Lahiri, A., "Influence of Ascorbate and Oxalic Acid for the Removal of Iron and Alkali from Alkali Roasted Ilmenite to Produce Synthetic Rutile", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 49, No. 18, pp. 8847-8851, 2010.
16. Suter, D., Banwart, S., and Stumm, W., "Dissolution of Hydrrous Iron (III) Oxides by Reductive Mechanisms", *Langmuir*, Vol. 7, No. 7, pp. 809-813, 1991.
17. Nayl, A. A., and Aly, H. F., "Acid Leaching of Ilmenite Decomposed by KOH", *Hydrometallurgy*, Vol. 97, No. 1-2, pp. 86-93, 2009.
18. Nayl, A. A., Awwad, N. S., and Aly, H. F., "Kinetics of Acid Leaching of Ilmenite Decomposed by KOH. Part 2. Leaching by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 168, No. 2-3, pp. 793-799, 2009.
19. Laxmi, T., Mohapatra, R., and Rao, R. B., "Preliminary Investigations on Alkali Leaching Kinetics of Red Sediment Ilmenite Slag", *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 30, No. 1, pp. 123-130, 2013.
20. Siffert, C., and Sulzberger, B., "Light-Induced Dissolution of Hematite in the Presence of Oxalate. A Case Study", *Langmuir*, No. 12, pp. 1627-1634, 1991.
21. Salmimies, R., "Acidic Dissolution of Iron Oxides and Regeneration of a Ceramic", Ph.D Thesis, Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, Finland, 2012.
22. Taxiarchou, M., Pantias, D., Douni, I., Paspaliaris, I., and Kontopoulos, A., "Dissolution of Hematite in Acidic Oxalate Solutions", *Hydrometallurgy*, Vol. 44, No. 3, pp. 287-299, 1997.
23. Taxiarchou, M., Pantias, D., Douni, I., Paspaliaris, I., and Kontopoulos, A., "Removal of Iron from Silica Sand by Leaching with Oxalic Acid", *Hydrometallurgy*, Vol. 46, No. 1-2, pp. 215-227, 1997.
24. Cornell, R. M., "Photochemical Dissolution of Goethite in Acid/Oxalate Solution", *Clays and Clay Minerals*, Vol. 35, No. 5, pp. 347-352, 1987.
25. Lee, S. O., Tran, T., Jung, B. H., Kim, S. J., and Kim, M. J., "Dissolution of Iron Oxide using Oxalic Acid", *Hydrometallurgy*, Vol. 87, No. 3-4, pp. 91-99, 2007.
26. Chandra, I., and Jeffrey, M. I., "A Fundamental Study of Ferric Oxalate for Dissolving Gold in Thiosulfate Solutions", *Hydrometallurgy*, Vol. 77, No. 3-4, pp. 191-201, 2005.
27. Samal, S., "Preparation of Synthetic Rutile from Pre-Treated Ilmenite/Ti-rich Slag with Phenol and Resorcinol Leaching Solutions", *Hydrometallurgy*, Vol. 137, pp. 8-12, 2013.
28. Habib, M. A., Biswas, R. K., Ali, M. R., and Hasan, A. K. M., "Leaching of Non-Treated Ilmenite by HCl-CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>O Mixture and Its Kinetics", Vol. 13, pp. 53-59, 2006.
29. Momade, F. W., and Momade, Z., "A Study of the Kinetics of Reductive Leaching of Manganese Oxide Ore in Aqueous Methanol-Sulphuric Acid Medium", *Hydrometallurgy*, Vol. 54, No. 1, pp. 25-39, 1999.
30. Girgin, I., "Leaching of Ilmenite in HCl-H<sub>2</sub>O, HCl-CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>O and HCl-CH<sub>3</sub>OH Solutions", *Hydrometallurgy*, Vol. 24, No. 1, pp. 127-134, 1990.
31. Girgin, I., Türker, L., and Goodall, D., "Effect of Phenol and Resorcinol on Leaching of Ilmenite with HCl-CH<sub>3</sub>OH and HCl-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH Solutions", *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 32, No. 1-2, pp. 147-159, 1991.
32. Samal, S., Rao, K. K. K., Mukherjee, P. S. S., and Mukherjee, T. K. K., "Statistical Modelling Studies on Leachability of Titania-Rich Slag Obtained from Plasma Melt Separation of Metallized Ilmenite", *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 86, No. 2, pp. 187-191, 2008.
33. Banwart, S., Davies, S., and Stumm, W., "The Role of Oxalate in Accelerating the Reductive Dissolution of Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) by Ascorbate", *Colloids and Surfaces*, Vol. 39, No. 2, pp. 303-309, 1989.
34. Lee, S. O., Tran, T., Park, Y. Y., Kim, S. J., and Kim, M. J., "Study on the Kinetics of Iron Oxide Leaching by Oxalic Acid", *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 80, No. 2-4, pp. 144-152, 2006.
35. Pantias, D., Taxiarchou, M., Paspaliaris, I., and Kontopoulos, A., "Mechanisms of Dissolution of Iron Oxides in Aqueous Oxalic Acid Solutions", *Hydrometallurgy*, Vol. 42, No. 2, pp. 257-265, 1996.
36. Choi, H. L., and Park, C., "Effect of Ultrasonic Treatment on Ripening of Titanium Oxalate Salt from Solution", *Journal of Materials Science*, Vol. 34, No. 15, pp. 3591-3596, 1999.