پرعیار سازی کنسانتره ایلمنیت قره آغاج ارومیه به روش ذوب

مهدی ایران نژاد[۱]، مهدی منتجم[۲]

۱- هیئت علمی دانشگاه صنعتی امیر کبیر

۲- کارشناس ارشد فرآوری مواد معدنی، پایگاه ملی داده های علوم زمین

iranajad@yahoo.com

montajam@ngdir.ir

چکیده

جهت پرعیار سازی کنسانتره ایلمنیت و حذف آهن موجود در شبکه ایلمنیت و یا بازیابی لاملهای ریز ایلمنیت داخل منیتیت، می توان از روش سرباره سازی و فروشویی سرباره استفاده کرد.

نمونه ها بعد از آماده سازی با عملیات اکسیداسیون و احیاء، جهت ذوب به داخل بوته های گرافیتی ریخته شده، سپس توسط کوره تامن ذوب گردیدند. در اثر ذوب دو فاز آهن خام و سرباره تشکیل می شود. تیتانیم به همراه ناخالصی های همراه، وارد فاز سرباره می گردد. پارامترهای مورد مطالعه در سرباره سازی عبارتند از دما، زمان ذوب، نوع و درصد روانساز.

جهت خالص سازی دی اکسیدتیتانیم سرباره، از روش فروشویی استفاده شد که به موجب آن فاز شیشه ای باطله و آهن در اسید حل می گردد و رسوب دی اکسید تیتانیم پرعیار تشکیل می شود. جهت فروشویی سرباره، اسید سولفوریک ۴ درصد و زمان ۲-۱ ساعت مناسب تشخیص داده شده است.

نتایج حاصل از آزمایشهای سرباره سازی نشان دادکه روانساز مناسب به میزان ۵ درصد برای سرباره سازی کنسانتره ایلمنیت، کربنات سدیم و ترکیب کربنات سدیم و دولومیت است که می توان سرباره ای با عیار دی اکسید تیتانیم ۷۷/۵ درصد بدست آورد. همچنین در اثر فروشویی دو مرحله ای سرباره کربنات پتاسیم، روتیل مصنوعی با عیار دی اکسید تیتانیم ۹۱ درصد به دست آمد.

کلمات کلیدی: ایلمنیت، تیتانومنیتیت، سرباره سازی، فروشویی سرباره، پرعیار سازی.

۱- مقدمه

کانسار تیتانیم دار قره آغاج در استان آذربایجان غربی و در ۳۶ کیلومتری شمال غربی شهرستان ارومیه و در بخش صومای برادوست واقع شده است. کانیهای تیتانیم دار این کانسار شامل ایلمنیت و تیتانومنیتیت

[۱] . دکتر مهدی ایران نژاد، دانشکده مهندسی معدن، متالورژی و نفت، دانشگاه صنعتی امیر کبیر.

می باشد. کنسانتره ایلمنیت بدست آمده از کانسار تیتانیم قره آغاج ارومیه با عیار دی اکسید تیتانیم ۴۴/۵ درصد و اکسید آهن ۴۶ درصد بعد از آماده سازی حرارتی جهت پرعیارسازی دی اکسیدتیتانیم و تولید روتیل مصنوعی و حذف آهن همراه ذوب می گردد. بعد از آماده سازی نمونه ها، عملیات سرباره سازی و فروشویی بر روی سرباره انجام گردیده است. عملیات سرباره سازی توسط کوره تامن انجام شد.

۲- روش آزمایش

۲-۱- آنالیز کمی نمونه ها

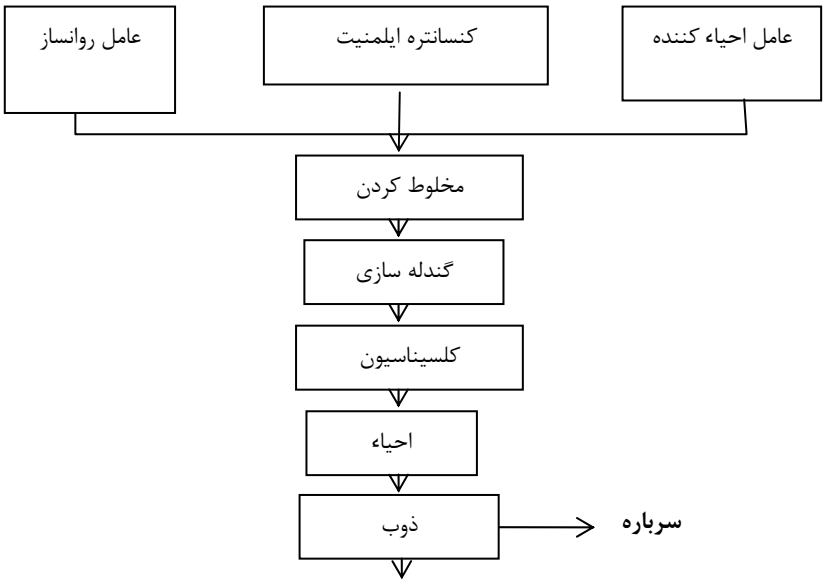
نمونه های حاصل از آزمایشهای سرباره سازی و فروشویی سرباره، جهت تعیین ترکیب شیمیایی عناصر موجود بوسیله آنالیز اشعه ایکس[۱]، مطالعه کمی شده اند.

۲-۲- آزمایشهای سرباره سازی

در شکل (۱) شمای مراحل آزمایشهای سرباره سازی آورده شده است. کنسانتره با عوامل روانساز و احیاء مخلوط شده و بصورت گندله درمی آید. و سپس در داخل بوته های گرافیتی به طول ۳۵ سانتیمتر و عرض ۵ سانتیمتر ریخته شده و در داخل کوره تامن قرار می گیرند. کوره را روشن نموده و به مدت چند دقیقه در دمای ۷۰۰-۹۰۰^{o}C به منظور کلسیناسیون کربناتهای اضافه شده به مواد اولیه، نگهداری می شود. سپس دمای کوره در دمای ۱۱۵۰^{o}C به مدت ۱ ساعت جهت احیاء اکسیدهای آهن کنسانتره ایلمنیت نگهداری می شود. با افزایش دمای کوره با سرعت ۳۰ درجه سانتیگراد بر ساعت، دمای کوره به ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد افزایش پیدا می کند. نمونه در این دما ۱ ساعت نگه داشته می شوند. بعد از ذوب و جدایش دو فاز آهن خام و سرباره، دمای کوره با سرعت ۳۰ درجه سانتیگراد کاهش می یابد. پس از سرد شدن مذاب، دو فاز بطور جداگانه جمع آوری و محاسبات بعدی روی آنها صورت می گیرد.

با ذوب مواد موجود در بوته، آهن احیاء شده بدلیل چگالی بیشترنسبت به سایر مواد از آنها جدا می شود و در ته بوته قرار می گیرد. دی اکسید تیتانیم با ارزش نیز به همراه سایر مواد (روانساز و سایر اکسیدهای کنسانتره) در فاز سرباره قرار می گیرند.

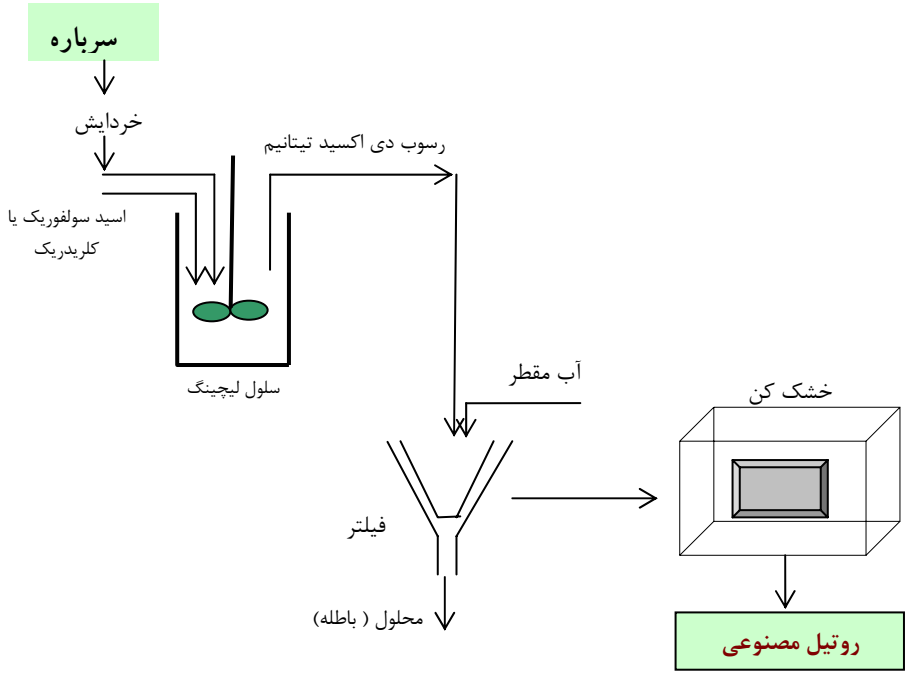
۱- XRF



شکل۱- شمای مراحل عملیات سرباره سازی

۲-۳- فروشویی سرباره

سرباره های حاصل از مراحل قبل، بوسیله اسید سولفوریک و یا کلریدریک مورد فروشویی قرار می گیرند که به موجب آن فاز شیشه ای باطله و آهن در اسید حل می شود و رسوب دی اکسید تیتانیم در جامد باقی می ماند. در شکل(۲) شمای عملیات آورده شده است.



شکل ۲- شمای عملیات فروشویی سرباره بوسیله اسید سولفوریک و یا اسیدکلریدریک

همانطور که از شکل دیده می شود، سرباره به همراه اسید سولفوریک و یا کلریدریک وارد سلول لیچینگ می گردد. بعد از انحلال فاز شیشه ای و آهن، رسوب دی اکسید تیتانیم سه مرحله بوسیله آب مقطر شستشو شده تا اسید همراه رسوب شستشو شود. سپس رسوب حاصل، فیلتر شده و در داخل کوره مافلی در دمای ۳۰۰-۴۰۰°C گذاشته می شود تا مواد فرار از رسوب حاصل خارج گردد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- سرباره سازی

۳-۱-۱- آزمایشهای سرباره سازی کنسانتره ایلمنیت

پارامترهای ذوب عموما شامل نوع و درصد روانساز، دمای ذوب، زمان ذوب و دانه بندی خوراک است. با توجه به محدودیت در انجام آزمایشها یکسری پارامترها ثابت در نظر گرفته شده است. در آزمایشهای سرباره سازی

با توجه به تعیین شرایط بهینه عملیات احیاء کنسانتره ایلمنیت، زمان احیاء ۱ ساعت و دمای آن $1150^{o}C$ در نظر گرفته شده است.

۳-۱-۲- تاثیر نوع روانساز

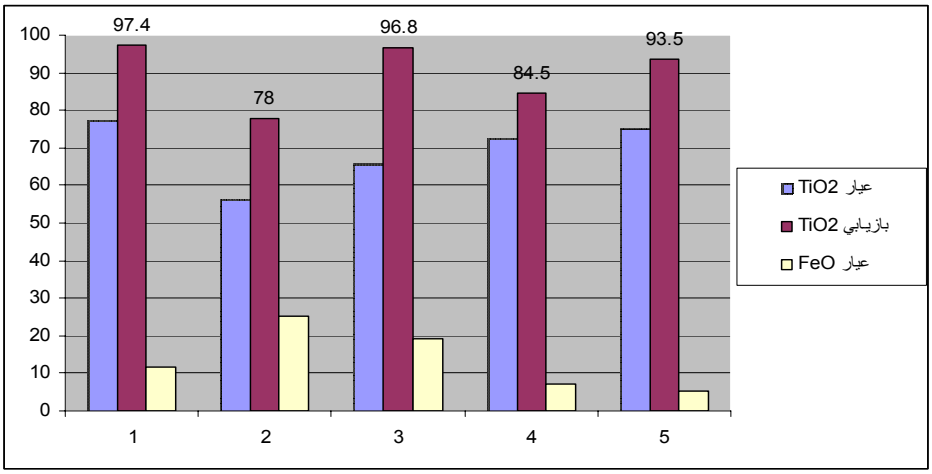
در این آزمایش ها از ۴ نوع روانساز کربنات سدیم، کربنات پتاسیم، دولومیت، آهک و ترکیبی از دو روانساز کربنات سدیم و دولومیت استفاده شده است. در این سری از آزمایش ها دمای ذوب $1500^{o}C$ و مقدار روانساز ۵ درصد وزنی کنسانتره ایلمنیت بوده و زمان ذوب ۱ ساعت در نظر گرفته شده است. در جدول (۱) ترکیب شیمیایی سرباره های حاصل از آزمایشها آورده شده است. عیار TiO_2 سرباره حاصل از کمک ذوب کربنات سدیم بالاتر از بقیه است.

در شکل (۳) نتایج حاصل از آزمایشها به صورت نمودار ستونی مشاهده می شود. کربنات سدیم علاوه بر ایجاد خاصیت روانسازی مناسب، باعث تسهیل عملیات احیاء طبق واکنش زیر می شود.

واکنش (۱) $FeTiO_3 + Na_2CO_3 + C \text{ -----} \rightarrow Fe + Na_2TiO_3 + CO + CO2$

جدول۱- ترکیب شیمیایی نمونه های حاصل از عملیات سرباره سازی با تغییر نوع روانساز

ترکیب شیمیایی / نوع روانساز	TiO_2	Fe_2O_3	SiO_2	MgO	MnO	Al_2O_3	Na_2O	CaO	V_2O_5	K_2O	سایر
کربنات سدیم	**۷۷/۵**	**۱۱/۵**	۱/۵	۴/۱۲	۱/۱۴	۱/۲۹	۱/۰۷	۰/۷۹	**۰/۳۴**	۰/۰۱۴	-
آهک	**۵۶/۴**	**۲۵/۳**	۳/۷	۳/۷۳	۰/۵	۲/۳۷	-	۶/۰	**۰/۲۷**	-	-
دولومیت	**۶۵/۸**	**۱۹/۰**	۱/۵	۶/۴	۰/۵۷	۲/۱۵	-	۲/۸۷	**۰/۳۰**	-	-
کربنات پتاسیم	**۷۲/۷**	**۷/۲**	۵/۴	۳/۷۰	۰/۹۷	۲/۹۰	۰/۲۰	۱/۰۸	**۰/۳۰**	۴/۲۷	-
دولومیت+کربنات سدیم (۱:۱)	**۷۵/۳**	**۵/۱**	۴/۱	۵/۴	۱/۰۰	۲/۹۶	۱/۰۳	۲/۸۴	**۰/۳۱**	-	-



شکل ۳- نتایج عیار و بازیابی دی اکسید تیتانیم سرباره در آزمایشهای ذوب با روانسازهای مختلف

۳-۲- فروشویی سرباره

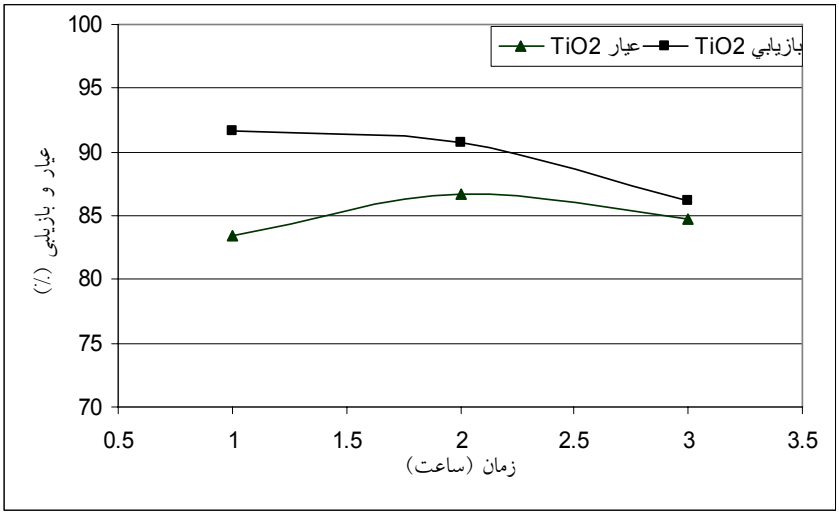
۳-۲-۱- تاثیر زمان بر روی لیچینگ سرباره کربنات پتاسیم

آزمایش های لیچینگ در زمان های ۱، ۲ و ۳ ساعت بر روی سرباره کربنات پتاسیم بوسیله اسید سولفوریک ۸ درصد انجام شده است. رسوب دی اکسید تیتانیم حاصل بعد از سه مرحله شستشو، فیلتر شده و در داخل کوره در دمای ۴۰۰°C به مدت ۰/۵ ساعت، جهت خارج کردن مواد فرار نگهداری می شود. ترکیب شیمیایی رسوب دی اکسید تیتانیم سه آزمایش فروشویی درجدول(۲) آورده شده است.

جدول ۲- ترکیب شیمیایی رسوب حاصل از لیچینگ بر روی سرباره کربنات پتاسیم در زمانهای مختلف

ترکیب شیمیایی / زمان	TiO_2	Fe_2O_3	SO_3	MgO	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	CaO	V_2O_5	MnO
۱ ساعت	**۸۳/۴**	**۰/۶۶**	۳/۴۱	۲/۸۱	۴/۷	۱/۰۶	۰/۱۲	۱/۸۱	۰/۴۱	۰/۴۲
۲ ساعت	**۸۶/۷**	**۲/۲۲**	۲/۲۲	۳/۴۹	۳/۱	۱/۰۲	۰/۰۶۷	۱/۲۴	۰/۳۷	۰/۴۷
۳ ساعت	**۸۴/۸**	**۱/۳۷**	۰/۶۷	۳/۹۳	۳/۵	۱/۶۶	۰/۱۶	۱/۷۶	۰/۴	۰/۵۰

در شکل(۴) تغییرات عیار و بازیابی رسوب دی اکسید تیتانیم حاصل آورده شده است. همانطور که در شکل دیده می شود در زمان ۲ ساعت، بدلیل انحلال فاز شیشه ای همراه سرباره، عیار و بازیابی دی اکسید تیتانیم رسوب، بالا است. با گذشت زمان مقدار بیشتری از باطله حل شده و مقدار کمی نیز تیتانیم حل می شود. در زمان ۳ ساعت با کاهش انحلال پذیری باطله، بدلیل کاهش مواد باطله قابل انحلال در اسید سولفوریک و افزایش انحلال تیتانیم، عیار و بازیابی دی اکسید تیتانیم پایین می آید.



شکل۴- تغییرات عیار و بازیابی رسوب حاصل از فروشویی دی اکسیدتیتانیم سرباره کربنات پتاسیم در زمان های مختلف

۳-۲-۲- تاثیر غلظت اسید بر روی لیچینگ سرباره

در این قسمت، ۴ آزمایش با درصدهای مختلف اسید سولفوریک در زمان یک ساعت بر روی سرباره مورد نظر انجام شده است، ترکیب شیمیایی سرباره در جدول (۳) آورده شده است.

جدول۳- ترکیب شیمیایی محصول عملیات سرباره سازی با استفاده از ترکیب کمک ذوبهای کربنات سدیم و دولومیت (با نسبت ۱ به ۳)

ترکیب شیمیایی	TiO_2	Fe_2O_3	SiO_2	MgO	MnO	Al_2O_3	Na_2O	CaO	V_2O_5	K_2O
درصد وزنی	**۷۲/۵**	**۱۰/۸**	۲/۸	۵/۵۲	۰/۷۰	۲/۴۱	۰/۶۹	۲/۵۱	۰/۳۱	۰/۰۴

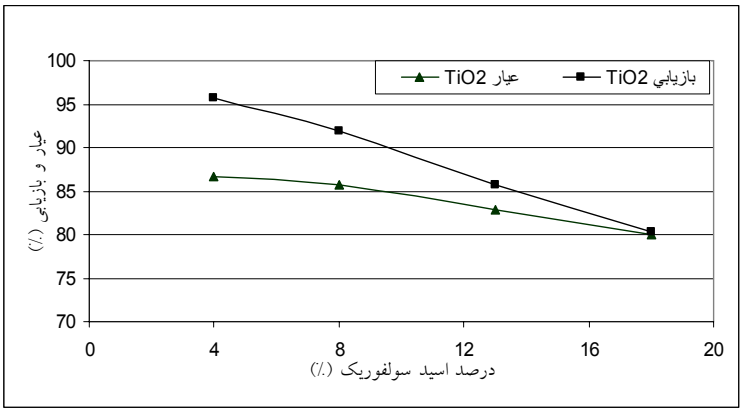
رسوب حاصل از مراحل لیچینگ با غلظت های ۴، ۸، ۱۳ و ۱۸ درصد اسید سولفوریک، فیلتر شده و سه مرحله بوسیله آب مقطر شستشو می گردد. سپس در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد گذاشته می شود. جدول (۴) ترکیب شیمیایی رسوب دی اکسید تیتانیم ۴ آزمایش آنجام شده را نشان می دهد.

جدول۴- ترکیب شیمیایی رسوب دی اکسید تیتانیم حاصل از لیچینگ سرباره حاصل از ترکیب کمک ذوبهای کربنات سدیم و دولومیت با غلظت های مختلف اسید

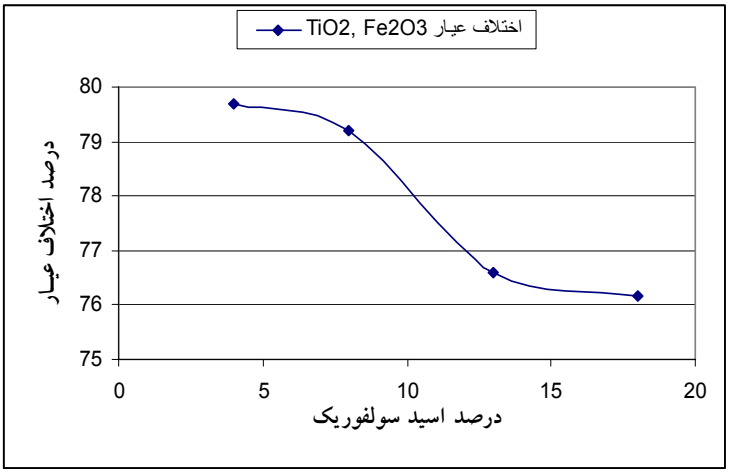
ترکیب شیمیایی / غلظت اسید	TiO_2	Fe_2O_3	SO_3	MgO	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	CaO	V_2O_5	MnO
۴ درصد	**۸۶/۷**	**۷/۰**	-	۲/۹	-	۰/۷۵	۰/۱۵	۰/۶۵	**۰/۳۱**	۰/۵۳
۸ درصد	**۸۵/۷**	**۶/۵**	-	۳/۰	۱/۱	۱/۲	۰/۱۴	۰/۷	**۰/۳۴**	۰/۵۲
۱۳ درصد	**۸۲/۹**	**۶/۳**	-	۳/۱	۲/۰	۱/۶۲	۰/۱۳	۰/۷۳	**۰/۴**	۰/۵۵
۱۸ درصد	**۸۰**	**۳/۸۲**	-	۳/۰	۴/۰	۱/۹۲	۰/۱۷	۱/۳۸	**۰/۴۳**	۰/۵۲

در شکل (۵) تغییرات عیار و بازیابی دی اکسید تیتانیم آورده شده است. همانطور که در شکل دیده می شود با کاهش درصد اسید سولفوریک به دلیل کاهش انحلال تیتانیم در اسید سولفوریک عیار و بازیابی رسوب دی اکسید تیتانیم حاصل افزایش می یابد. عیار آهن با افزایش غلظت اسید کاهش می یابد.

در شکل (۶) اختلاف عیار دی اکسید تیتانیم و آهن رسوب حاصل از فروشویی سرباره در غلظت های مختلف اسید سولفوریک آورده شده است. با کاهش درصد اسید این مقدار زیاد شده و به حالت بهینه نزدیک می شود.



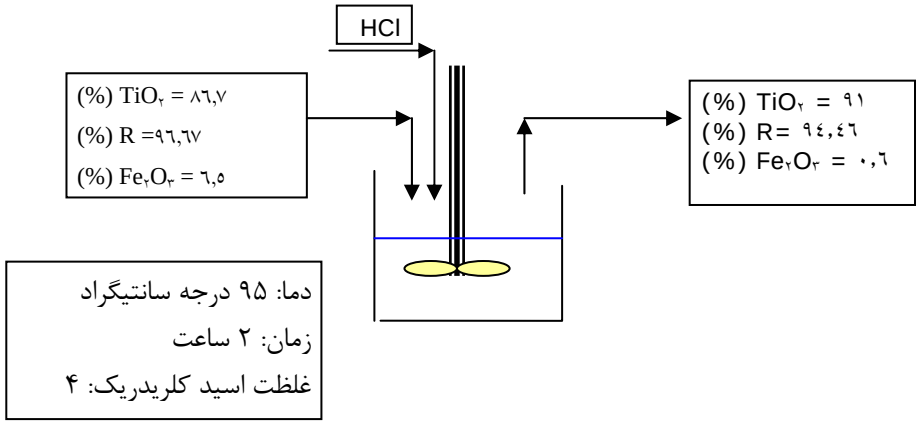
شکل۵ - تغیرات عیار و بازیابی دی اکسیدتیتانیم رسوب حاصل از لیچینگ سرباره حاصل از کمک ذوبهای کربنات سدیم و دولومیت



شکل۶ - اختلاف عیار اکسیدآهن و تیتانیم رسوب حاصل از فروشویی سرباره در غلظت های مختلف اسید سولفوریک

۳-۲-۴- لیچینگ مرحله دوم سرباره

با توجه به اینکه عیار آهن در رسوب لیچینگ سرباره با اسید سولفوریک هنوز بالاست لذا مجددا بـه مـدت ۲ ساعت با اسید کلریدریک لیچ شد. در نتیجه عیار دی اکسید تیتانیم رسـوب بـه ۹۱ درصـد و بـا بازیـابی ۹۵ درصد رسید که عیار آهن نیز به ۰/۶ درصد تقلیل یافته است. در شکل (۷) شمای عملیات آورده شده است.



شکل۷- شمای عملیات لیچینگ مرحله دوم سرباره بوسیله اسید کلریدریک

۴- نتیجه گیری

۱- برای تهیه روتیل مصـنوعی از کنسـانتره ایلمنیـت بـه کمـک سـرباره سـازی، کربنـات سـدیم بـا درصـد وزنی ۵ درصـد مناسـب تـرین کمـک ذوب مـی باشـد. ولـی کربنـات سـدیم بـه دلیـل خاصـیت خورنـدگی بالا مشکلات زیادی را ایجاد می نماید، لذا ترکیب آن با دولومیت مناسبتر می باشد.

۲- در عملیـات لیچینـگ سـرباره بـا اسـید سـولفوریک غلظـت ۴ درصـد و زمـان ۲ سـاعت مناسـب بـوده است.

۳- با افزایش یـک مرحلـه لیچینـگ بـر روی رسـوب حاصـل از لیچینـگ بـا اسـید سـولفوریک، مـی تـوان عیار رسوب را تا ۹۱ درصد افزایش داد.

منابع و مراجع

[۱] ایران نژاد مهدی، ۱۳۶۹،" ذوب احیایی و سرباره سازی کنسانتره ایلمنیت کهنوج "، گزارش تحقیقاتی، موسسه تحقیقات و کاربرد مواد معدنی ایران .

[۲] عطایی ابوالقاسم و دیگران، ۱۳۷۶،" بررسی و تحقیق در زمینه تولید سرباره با مشخصات قابل قبول از کنسانتره ایلمنیت و مخلوط آن با کنسانتره تیتا نومنیتیت"، گروه مهندسی متالورژی و مواد دانشکده فنی، دانشگاه تهران.

[۳] توحیدی ناصر، (۱۳۶۷)، " احیای مستقیم"، جلد اول، انتشارات دانشگاه تهران

[۴] Merk R. and Pickles C.A. ,(۱۹۸۸), "Reduction of Ilmenite by Carbon Monoxide",Canadian Institute of Mining and Metallurgy, pp. ۱۷۹-۱۸۵.

[۵] Wright J. B. etal, (۱۹۸۵),"Chlorination – Grade Feedstock From Domestic Ilmenite", Minerals And Metallurgical Processing, pp. ۱۹۸-۲۰۱.

[۶] United States patent, ۵۶۷۹۱۳۱, November ۱۹۹۷.

[۷] Weiss N.L. (ed), (۱۹۸۵), SME Mineral Processing Handbook, Vol. ۲. , SME – AIME, pp . ۲۷-۱۴ : ۲۷-۱۷ .

[۸] Ostrovski Z . G.۲۰۰۲, "Effect of Preoxidation and Sintering on Properties of Ilmenite Concentrates", International Journal of Mineral Processing ,Vol. ۶۴, pp.۲۰۳ – ۲۱۷.

[۹] Ostrovski Z. G, ۲۰۰۱, " Reduction of Ilmenite Concntrates by Methane Containing Gas: part ۱ . Effects of Ilmenite Composition , Temperature and Gas Composition" , CIM Bulletin , Vol . ۴۰ , No . ۳ , Canadian Institute of Mining , Metallurgy and Petroleum , pp . ۳۱۷ – ۳۲۶ .

[۱۰] United States patent ,۵۹۹۷۶۰۶, December ۱۹۹۹.

[۱۱] Oden L. L. etal, "Studies on recovering Rutile from Titanium – enriched High – Iron Smelting Slag" ,Report of Investigation ۷۷۴۲ ,USBM .۱۰ PP.

[۱۲] Elger G. W. etal, ۱۹۷۶ , " Producing Synthetic Rutile from Ilmenite by Ptrometallurgy" ,Pilot Plant Studies and Economic Evalution , Report of Investigation ۸۱۴۰ , USBM , ۳۱ PP .

[۱۳] Wright J. B. etal , (۱۹۸۵), " Chlorination – Grade Feedstock From Domestic Ilmenite " , Minerals And Metallurgical Processing , pp. ۱۹۸-۲۰۱ .