

استخراج دی اکسید تیتانیم به روش سولفات ، از کنستانتره ایلمنیت با

درصد خلوص ۴۰/۲۹٪

سولماز بیاتی، نورالدین حقیقی *

پژوهشکده محقق دارو، تهران، ایران

چکیده

دی اکسید تیتانیم در طبیعت به سه صورت روتیل، آاناتاز و بروکیت یافت می‌شود. روتیل و آاناتاز بطور صنعتی تولید شده و از آنها به عنوان رنگدانه، کاتالیزور و یا در تولید سرامیک و مواد الکترونیکی استفاده می‌شود. دی اکسید تیتانیم بعلاوه ویژگیهای پخش شونده‌گی‌اش (که از سایر رنگدانه‌های سفید برتر است) اهمیت ویژه‌ای بعنوان یک رنگدانه سفید دارد. پایداری شیمیایی و غیرسمی بودن از آن جمله است. تولید دی اکسید تیتانیم بعنوان مهمترین رنگدانه‌ی معدنی در سال ۱۹۹۵ به $10^6 \times 3/2$ تن می‌رسد. دی اکسید تیتانیم به دو روش سولفات و کلرید تولید می‌گردد. در این مقاله دی اکسید تیتانیم به روش سولفات ، از کنستانتره ایلمنیت با درصد خلوص ۴۰/۲۹٪ به دست آمده است که درصد خلوص نهایی آن به ۹۳/۳۲٪ رسیده و راندمان تولید آن ۱۳/۸۲٪ به دست آمده است.

۱. مقدمه

دی اکسید تیتانیم در طبیعت به سه صورت کریستالی یافت می‌شود: آاناتاز (Anatase)، روتیل (Rutile) و بروکیت (Brookite). این کریستال‌ها اساساً دی اکسید تیتانیم (TiO_2) خالص هستند و در حالت خلوص می‌بایست سفید رنگ باشند اما معمولاً شامل مقدار کمی از ناخالصی‌ها مثل آهن، کروم یا وانادیم هستند که باعث تیره شدن رنگ آنها می‌شود. روتیل و آاناتاز در سیستم هشت وجهی متبلور می‌شوند و بروکیت در سیستم اورترومبیک. اگرچه آاناتاز و روتیل هر دو هشت وجهی هستند ولی هم شکل (ایزومورف) نیستند. آاناتاز معمولاً به صورت هشت وجهی منتظم یافت می‌شود و روتیل کریستال‌های منشوری باریکی را که غالباً به هم چسبیده اند ایجاد می‌کند.

در هر سه شکل TiO_2 یک اتم تیتانیوم در شبکه توسط شش اتم اکسیژن که به صورت هشت وجهی قرار گرفته اند، احاطه شده است و هر اتم اکسیژن توسط سه اتم تیتانیوم در آرایش مثلثی احاطه شده است. سه شکل TiO_2 بر اساس راه های مختلف اتصال هشت وجهی ها به گوشه ها و لبه هایشان ایجاد می شوند.

سه شکل آلوتروپی TiO_2 به صورت مصنوعی تهیه شده اند. اما فقط روتیل که از نظر حرارتی پایدارترین شکل است به صورت کریستال های بزرگ و شفاف به دست آمده است. تغییر شکل از آناتاز به روتیل تقریباً نیاز به 1 kg mol^{-1} انرژی دارد، اما سرعت این تغییر شکل به مقدار بسیار زیادی تحت تأثیر دما و حضور مواد دیگر است که ممکن است واکنش را تسریع و یا متوقف کنند. پائین ترین دمایی که در آن تبدیل آناتاز به روتیل اتفاق می افتد در 700°C است. اما این دما، دمای انتقال نیست و این تغییر شکل برگشت پذیر نمی باشد. ΔG برای تغییر از آناتاز به روتیل همیشه منفی است.

بروکیت توسط حرارت دادن TiO_2 بی شکل که از یک آلکیل تیتانات یا سدیم تیتانات به همراه سدیم یا پتاسیم هیدروکسید در یک اتوکلاو، که برای چند روز در دمای $200-600^\circ \text{C}$ قرار داده می شود تهیه می گردد. تهیه بروکیت به روش مصنوعی مشکل است و بنابراین تولید آن در صنعت رنگ TiO_2 ارزشمند نمی باشد. مهمترین اشکال تجاری TiO_2 ، آناتاز و روتیل هستند که به راحتی توسط تفرق اشعه X قابل تشخیص می باشند.

از آنجایی که روتیل و آناتاز هر دو هشت وجهی هستند، هر دو بدون ایزوتروپ هستند و خواص فیزیکی آن ها مثل ثابت شکست نور، بر اساس جهت محور کریستال متفاوت است. در بیشتر کاربردهای این مواد، تفاوت بین جهت گیری های کریستالوگرافی، به دلیل جهت گیری تصادفی تعداد زیادی از اجزای کوچک محو می شود (از بین می رود) و این همان ویژگی است که بسیار مهم است.

اندازه گیری های خواص فیزیکی که جهت کریستالی در آن اهمیت دارد ممکن است از هر دو روتیل طبیعی و مصنوعی و کریستال های آناتاز طبیعی و بروکیت طبیعی به دست آیند. اندازه گیری ضریب شکست TiO_2 باید توسط استفاده از کریستالی که به طور مناسب، با توجه به محور کریستالوگرافی موقعیتش تعیین شده انجام شود چیزی شبیه منشور در یک طیف سنج. هر سه شکل TiO_2 به طور طبیعی یافت می شوند و مورد مطالعه قرار گرفته اند. به هر حال روتیل تنها شکلی است که می توان از آن در حالت مذاب، کریستال های مصنوعی بزرگی را به دست آورد. ضریب شکست روتیل $2/75$ است. ضریب دی الکتریک روتیل به نسبت جهت کریستال و هر تغییری در فرمول استوکیومتری TiO_2 ، تغییر می کند. مقدار میانگین ضریب دی الکتریک برای روتیل در شکل پودری آن 114 و برای آناتاز در حالت پودری 48 است.

نقطه ذوب TiO_2 تقریباً 1800°C است. در دمای بالاتر از 1000°C به محض آزاد شدن اکسیژن و تشکیل اکسیدهای پائین تر تیتانیوم، فشار جزئی اکسیژن به طور پیوسته افزایش می یابد. این امر منجر به تغییر رنگ و رسانایی الکتریکی نیز

می شود. دردمای بالاتراز 400°C رنگ زرد مشخصی پدید می آید که به علت انبساط حرارتی شبکه ایجاد می شود که قابل برگشت است. روتیل بالاترین دانسیته و متراکم ترین (انباشته ترین) ساختار اتمی را دارد و بنابراین سخت ترین شکل TiO_2 است (۷ - ۶/۵ درجه سختی Mohs) و آناتاز نرم تر است (۵/۵ درجه سختی Mohs).

TiO_2 یک نیم رسانای حساس به نور است و جذب الکترومغناطیسی در نزدیکی ناحیه ی فرابنفش (UV) دارد. تفاوت انرژی بین نوارهای والانس و رسانایی آن در حالت جامد 3.05 eV برای روتیل و 3.29 eV برای آناتاز است بر این اساس که نوار جذبی برای روتیل در کمتر از 415 nm و برای آناتاز در کمتر از 385 nm می باشد.

۲.۱. کاربرد های دی اکسید تیتانیوم

TiO_2 کاربرد های عمده ای در صنایع امروز دارد. بررسی این کاربردها با تقسیم بندی آن ها به کاربرد های رنگدانه ای و غیر رنگدانه ای تقسیم بندی می شود .

تعدادی از تولیدات صنعتی به TiO_2 به عنوان ماده ی اولیه با ویژگی هایی که به طور کامل برای یک کاربرد خاص تعریف شده است، نیاز دارند. بعضی از مهم ترین درجه بندی های TiO_2 آن هایی هستند که ناحیه ی سطحی بسیار ویژه، اندازه ی جزء کوچک و واکنش پذیری بسیار بالایی را دارا هستند. نیاز های جدی، اغلب در ارتباط با خلوص و ثبات ویژگی است. (۴) مهم ترین کاربرد های TiO_2 غیر رنگدانه ای شامل لعاب شیشه ای، شیشه و سرامیک های شیشه، الکترو سرامیک ها، کاتالیزور ها و پشیتیبان های کاتالیزور ها، هم جوش ها (Welding fluxes)، رنگدانه های رنگ شده، رساناهای الکتریکی، واسطه های شیمیایی مثل پتاسیم فلئوئور و تیتانات، سرامیک های ساختاری، جواهرات مصنوعی، جذب کننده های UV و پوشش ها ی نسوز است.

۳.۱. تولید دی اکسید تیتانیوم غیر رنگدانه ای

دی اکسید تیتانیوم خالص از نظر شیمیایی بطور خوبی از تتراکلرید تیتانیومی که توسط تقطیر های مکرر تخلیص شده است به دست می آید. TiCl_4 در محلول آبی هیدرولیز شده و باعث ترسیب TiO_2 آب دار می شود که بعد از شستشو و خشک کردن در دمای 110°C خشک شده و در دمای 800°C تکلیس می شود تا آب و کلرید همراه آن از بین بروند. تهیه TiO_2 با خلوص بسیار بالا همراه 10^{-5} درصد وزنی از سیلیس، منیزیم و آهن نیز گزارش شده است. روش مورد استفاده شامل ترسیب TiO_2 آب دار از تتراکلرید تیتانیوم، تبدیل رسوب به ماده ای حاوی دو اکسالات $(\text{NH}_4)_2 [\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ ، تبلور مجدد این ماده از متانول و تکلیس کردن است. (۱)

TiO_2 همچنین توسط ترسیب به وسیله ی هیدروکسید آمونیوم از محلول پتاسیم هگزاکلرو تیتانات نیز می تواند به دست آید ؛ نمک باید به طور مداوم توسط تبلور مجدد تخلیص شود. همچنین ایزوپروپیل تیتانات $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ به عنوان

ماده ی آغازین باید مورد استفاده قرار گیرد زیرا در حالتی بسیار خالص توسط تقطیر های مکرر می توان به آن دست یافت. این ماده توسط جوشاندن همراه آب هیدرولیز می شود و TiO_2 آبدار رسوب داده شده شسته خشک شده و تکلیس می گردد.

۴.۱. تولید دی اکسید تیتانیم رنگدانه ای

رنگدانه های TiO_2 به دو شکل آناتاز و روتیل تهیه می شوند. این اسامی نشان می دهند که رنگ دانه ها ساختار کریستالی نوع معدنی آن ها را دارند اما لزوماً نشان دهنده ی تهیه ی آن ها از این نوع کانی ها نمی توانند باشند.

۲. بخش تجربی

نمونه ای که برای استخراج TiO_2 مورد استفاده قرار گرفته است کنستانتره ی ۲۹-۴۰ ایلمنیت است که از معدن تیتانیم کهنوج که در جنوبی ترین نقطه ی استان کرمان و در فاصله ی ۱۶۰ km شهرستان بندر عباس و در کنار جاده ی آسفالتی ی کهنوج- بندر عباس (کیلومتر ۲۵) قرار گرفته است به دست آمده است که توسط دفتر شرکت تیتانیم کهنوج کرمان که در طهران می باشد تهیه شده است. (۷)

۱.۲. خواص کنستانتره

کنستانتره ی مورد آزمایش از لحاظ خواص فیزیکی و شیمیایی مورد بررسی قرار گرفته است که ذیلاً به ذکر آن پرداخته می شود :

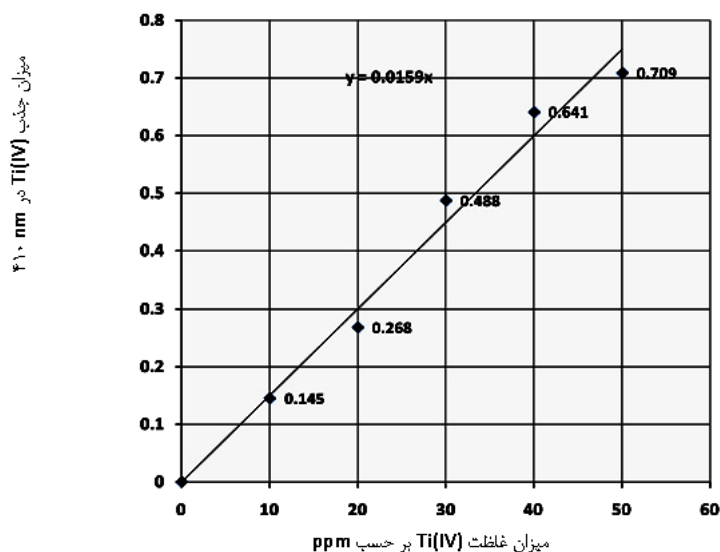
۲.۲. خواص فیزیکی

کنستانتره ی ۲۹/۴۰ ایلمنیت سیاه رنگ است و دانسیته ی آن که در محیط آزمایشگاه و در دمای $21^{\circ}C$ اندازه گیری شده است، 4.7 gr/cm^3 می باشد. همچنین آهن موجود در این کنستانتره در اثر ایجاد میدان مغناطیسی توسط آهن ربا جذب می شود.

۳.۲. خواص شیمیایی

برای آنالیز کیفی این کنستانتره آزمایش های مربوط به دسته های کاتیون ها بر روی آن انجام شده است که بیشترین این ترکیبات شامل Fe^{2+} و Fe^{3+} و Ti^{4+} می باشد و عناصر دیگر به علت کمی مقادیر آنها، در این آزمایشات پاسخی برای آنها حاصل نشد ولی عموماً ناخالصی های همراه این کنستانتره، بیشتر شامل کلسیم، منیزیم، سیلیس، کروم، آلومینیوم، منگنز و اندیم می باشند. (بخش ۱-۲-۳)

آنالیز کمی و کیفی این کنستانتره توسط شرکت تیتانیم کهنوج در اختیار قرار نگرفت، لذا در حد امکانات موجود تنها آنالیز کیفی و در نهایت آنالیز کمی بر روی TiO_2 انجام گرفته است که در بخش های بعد به آن پرداخته شده است.



نمودار ۱- نمودار جذب بر حسب غلظت Ti^{4+} در کنستانتره ایلمنیت

۴.۲. روش آزمایشگاهی استخراج دی اکسید تیتانیوم از کنستانتره ۲۹%-۴۰% ایلمنیت

امروزه TiO_2 به دو روش سولفات و کلرید در صنایع جهان تولید می شود. اما با توجه به این که نوع کانی TiO_2 در انتخاب روش استخراج آن نقش عمده ای دارد، لذا از روش سولفات برای انجام این پروژه استفاده شده است زیرا کانی حاصل از معدن تیتانیوم کهنوج، ایلمنیت ($FeTiO_3$) است و بهترین روش استخراج TiO_2 از آن، روش سولفات می باشد. در صورتی که کانی، روتیل باشد (TiO_2) روش کلرید، روش مناسب تری است زیرا H_2SO_4 غلیظ به خوبی نمی تواند این ماده را در خود حل کند، با توجه به اینکه برای کانی ایلمنیت می توان از روش کلرید نیز استفاده کرد ولی چون در روش کلرید نیاز به درجه حرارت بالای $1000^\circ C$ ، دمیدن گاز کلر و سر انجام جمع آوری گاز کلر تولید شده (۲-۲-۳) می باشد و تجهیزات موجود اجازه ی انجام این روش را نمی دهد، لذا از روش سولفات برای استخراج TiO_2 در این پروژه استفاده شده است.

۵.۲. تعیین درصد خلوص دی اکسید تیتانیوم در کنستانتره

کنستانتره ۲۹%-۴۰% ایلمنیت پس از عملیات تغلیظ و آماده سازی اولیه به این درجه از خلوص رسیده است. مراحل تغلیظ و آماده سازی این کنستانتره توسط کارخانه ی تیتانیوم کهنوج انجام گرفته است. در واقع سنگ معدن ایلمنیت با درجه ی خلوص ۳/۵% نسبت به TiO_2 ، پس از این که کاملاً خرد و سپس سرند شده است، از مگنتهای قوی عبور داده شده تا ناخالصی عمده ی آن که آهن و اکسید های آهن می باشد از آن جدا شود متعاقب آن برای جدا سازی بقیه ی ناخالصی

ها از روش های تغلیظ ثقلی و فلوتاسیون که اکثراً روش های مکانیکی هستند استفاده شده است. محصول به دست آمده پودری سیاه رنگ است که همان کنستانتره ۴۰/۲۹٪ ایلمنیت می باشد.

برای انجام این پروژه ابتدا درصد خلوص TiO_2 موجود در این کنستانتره توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر به روش زیر تعیین شده است :

حدود ۵ gr / ۰٪ از کنستانتره ی مورد نظر با ۱۵ cc H_2SO_4 ۸۰٪ حرارت داده شده است. برای انحلال کامل این ماده در H_2SO_4 عمل اسید زنی با اسید ۸۰٪ حدود ۵ مرتبه تکرار شده است و در هر بار کنستانتره به همراه اسید ۸۰٪ به مدت یک ساعت جوشانده شده، و سپس سرد و فیلتر شده است. برای اطمینان از خروج کامل تیتانیم پس از هر مرحله اسید زنی، محلول مورد نظر با محلول H_2O_2 ۳٪ مورد آزمایش قرار گرفته است. زرد تا نارنجی شدن محلول با اضافه کردن محلول ۳٪ H_2O_2 نشان از وجود Ti^{4+} در محلول دارد. لذا، عمل اسید زنی دوباره تکرار شده است تا مرتبه ی پنجم که با انجام آزمایش مذکور دیگر Ti^{4+} در محلول موجود نبوده است. تمامی مراحل ذکر شده برای ۴ نمونه از این کنستانتره تکرار شده است. پس از فیلتراسیون محلول خروجی از انحلال کنستانتره در H_2SO_4 ۸۰٪ و شستشوی کامل رسوبات، محلول مورد نظر به بالن ژوژه ی ۲۵۰ cc انتقال داده شده است و با آب مقطر به حجم رسیده است سپس ۱۰ cc از این نمونه ها آماده شده و به بالن های ژوژه ی ۱۰۰ cc انتقال داده شده است و به آنها ۵ cc اسید فسفریک ۱ به ۴ برای کمپلکس کردن آهن موجود در نمونه ها اضافه شده است تا از مزاحمت آهن در اندازه گیری جذب نور توسط Ti^{4+} در دستگاه اسپکتروفوتومتر جلوگیری به عمل آید. سپس حدود ۵cc H_2O_2 ، ۳٪ برای ظاهر سازی Ti^{4+} موجود در محلول به تمامی نمونه ها اضافه شده است. وجود Ti^{4+} با ایجاد رنگ زرد تا نارنجی در محلول، پس از اضافه کردن محلول ۳٪ H_2O_2 مشخص می گردد. نمونه ها با H_2SO_4 2N، به حجم رسانده شده اند. میزان جذب نور Ti^{4+} موجود در این ۴ نمونه به همراه ۵ استاندارد ۴۰،۳۰،۲۰،۱۰ ppm و ۵۰ و به همراه یک محلول بلانک در طول موج ۴۱۰ nm و با دستگاه اسپکترو فوتومتر اندازه گیری شده است که نتایج به دست آمده به شکل نمودار ۴-۱ نمایش داده شده است

تا در صد TiO_2 موجود در نمونه ها مشخص گردد برای این کار نموداری از جذب نور توسط Ti^{4+} بر حسب غلظت Ti^{4+} در نمونه ها رسم شده است. با در دست داشتن مختصات ۵ استاندارد (غلظت و جذب معلوم) و یک بلانک، ۶ نقطه به دست آمده است. خط صافی را که از نقطه ی (0 و 0) و با کمترین خطا نسبت به ۵ نقطه ی دیگر می توان رسم کرد، ترسیم شده است با محاسبه ی معادله ی خط مزبور و با در دست داشتن مقادیر جذب نوری Ti^{4+} در هر کدام از نمونه ها، غلظت Ti^{4+} در آن ها محاسبه شده است و درصد TiO_2 موجود در هر ۴ نمونه محاسبه شده و سپس در صد خلوص میانگین با میانگین گیری از درصد های خلوص ۴ نمونه به دست آمده است

شماره نمونه	میزان جذب	غلظت (ppm)	درصد خلوص
بلانک	۰	۰	
استاندارد A	۰/۱۹۷	۱۰	
استاندارد B	۰/۳۱۸	۲۰	
استاندارد C	۰/۵۶۳	۳۰	
استاندارد D	۰/۶۰۰	۴۰	
استاندارد E	۰/۷۶۲	۵۰	
نمونه ۱	۰/۶۲۸	۳۹/۵	۳۲/۹۵ %
نمونه ۲	۰/۷۸۵	۴۹/۴	۴۱/۲۱ %
نمونه ۳	۰/۸۳۸	۵۲/۷	۴۳/۹۶ %
نمونه ۴	۰/۸۲۰	۵۱/۵۷	۴۳/۰۲ %
درصد خلوص میانگین			۴۰/۲۹ %

◀ جدول ۱. اندازه گیری میزان جذب، غلظت و درصد خلوص TiO_2 موجود در کنستانتیره توسط دستگاه اسپکترو

فوتومتر در ۴۱۰ nm

بنا بر این درصد خلوص TiO_2 در کنستانتیره ۴۰/۲۹ % به دست آمده است.

۶.۲. استخراج دی اکسید تیتانیوم به روش سولفات از کنستانتیره ۴۰/۲۹ % ایلمنیت

پس از اطلاع از درصد خلوص TiO_2 در کنستانتیره، عمل استخراج TiO_2 به روش سولفات انجام گرفته است. عمل استخراج بر روی ۲۰ نمونه ی ۵۰ gr از این کنستانتیره صورت گرفته است که هر نمونه با ۶۰ cc ، ۸۰ % H_2SO_4 جوشانده شده (دما در حدود $170^\circ C$)، سرد شده (برای جلوگیری از ایجاد هیدرولیز نا خواسته ی $TiOSO_4$) و فیلتر شده است این عمل ۵ مرتبه برای خروج کامل Ti^{4+} از نمونه ها انجام شده است.

پس از جدا سازی سولفات های محلول $TiOSO_4$ و $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ از رسوبات ترکیبات نا محول عناصر دیگر محلول سبز تا زرد رنگی به دست می آید. برای جدا سازی $TiOSO_4$ و $FeSO_4$ و انجام عمل هیدرولیز، این محلول بر روی حرارت قرار گرفته و جوشانده شده است. (دما در حدود $98^\circ C$) پس از حدود ۳۰ دقیقه جوشش، محلول کم کم حالت شفافیت خود را

از دست داده و کدر می شود که به دلیل تشکیل رسوبات سفید رنگ $TiO(OH)_2$ می باشد که نشان از انجام عمل هیدرولیز می دهد. حدوداً یک ساعت محلول به همین منوال بر روی حرارت قرار گرفته است تا هیدرولیز کاملتر و رسوبات بیشتری تشکیل شود (در مرحله ی هیدرولیز تنها $TiOSO_4$ هیدرولیز می شود و $FeSO_4$ به حالت محلول باقی می ماند). پس از این مدت زمان، سوسپانسیون به دست آمده، سرد شده و توسط کاغذ صافی باند آبی S & S بدون خاکستر (Ashless) فیلتر شده است تا رسوبات سفید $TiO(OH)_2$ از محلول زرد رنگ سولفات آهن جدا شوند. محلول فیلتر شده ۳ مرتبه ی دیگر حرارت داده شده است و پس از تشکیل $TiO(OH)_2$ فیلتر شده است (برای تکمیل عمل هیدرولیز). پس از طی این مراحل رسوبات چند بار با آب مقطر شستشو داده شده اند تا عاری از محلول شوند. رسوبات به دست آمده بسیار سفید می باشند. سپس رسوبات در بوته های چینی توزین شده قرار گرفته اند تا برای مرحله ی تکلیس آماده شوند در این مرحله بوته های چینی حاوی رسوبات در کوره و در دمای $900^\circ C$ به مدت ۳ ساعت قرار گرفته اند تا آب موجود در رسوبات گرفته شده و TiO_2 بی آب حاصل شود. پس از خروج از کوره، بوته ها دوباره توزین شده اند تا میزان TiO_2 حاصل مشخص گردد. رنگ TiO_2 حاصل کمی زرد رنگ است که با ساییدن آن توسط هاون سفید تر می شود اما همچنان به زردی می گراید که علت آن یا انبساط شبکه ی بلور TiO_2 به علت گرماسی، یا ایجاد رنگدانه های روتیل که نسبت به آناتاز ته رنگ زردی را دارند و یا وجود ناخالصی که توسط عناصر واسطه (Fe^{3+}) در شبکه ی بلور به وجود آمده است می باشد.

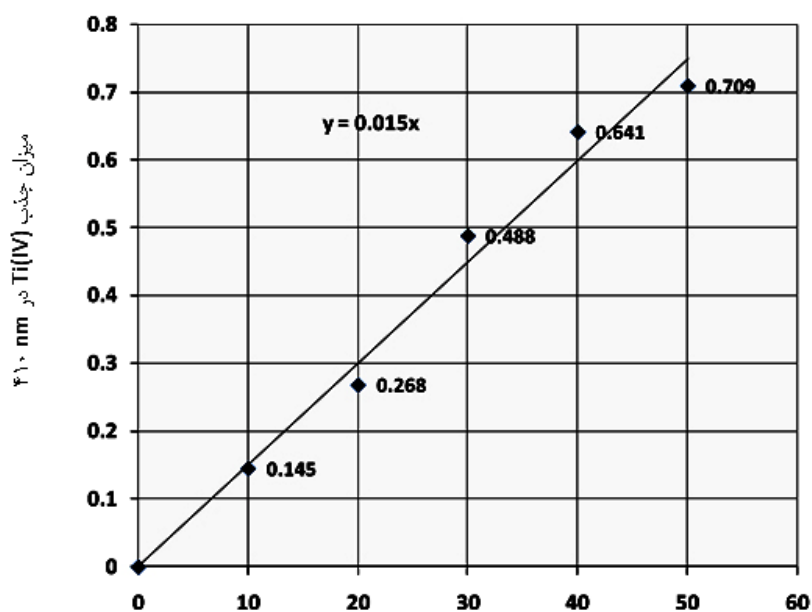
۷.۲. تعیین درصد خلوص دی اکسید تیتانیوم به دست آمده

تعیین درصد خلوص TiO_2 به دست آمده بر روی ۴ نمونه ی انتخابی از ۲۰ نمونه ی مذکور انجام شده است که از هر نمونه حدود ۰/۱ gr داشته شده و حدود ۳ gr سولفات آمونیوم جامد $((NH_4)_2SO_4)$ (برای بالا تر بردن دمای جوش و انحلال بهتر TiO_2) و ۲۰ cc، H_2SO_4 ۹۸٪ برای انحلال TiO_2 به آن اضافه شده است. نمونه ها همگی به مدت ۲ ساعت بر روی حرارت قرار گرفته اند تا TiO_2 کاملاً در H_2SO_4 حل شده و محلول شفافی به دست آید. این محلول ها به بالن های ژوزه ی ۲۵۰ cc انتقال داده شده اند و با آب مقطر به حجم مورد نظر رسیده اند سپس ۱۰ cc از هر کدام از این نمونه ها به بالن های ۱۰۰ cc انتقال داده شده است و برای ظاهر سازی Ti^{4+} به هر کدام ۵ cc، H_2O_2 ۳٪، به عنوان معرف اضافه شده است تا رنگ زرد تا نارنجی ایجاد شده نشان از حضور Ti^{4+} در محلول مورد نظر باشد. میزان جذب نور Ti^{4+} در این ۴ نمونه به همراه ۵ استاندارد ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ ppm و یک بلانک در طول موج nm ۴۱۰ و توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه گیری شده است که به همان روش قبل تعیین درصد خلوص TiO_2 در کنستانتره انجام شد

شماره نمونه	میزان جذب	غلظت (ppm)	درصد خلوص
بلانک	۰	۰	
استاندارد A	۰/۱۴۵	۱۰	
استاندارد B	۰/۲۶۸	۲۰	
استاندارد C	۰/۴۸۸	۳۰	
استاندارد D	۰/۶۴۱	۴۰	
استاندارد E	۰/۷۰۹	۵۰	
نمونه ۱	۰/۳۲۲	۲۱/۵	۸۹/۶۷ %
نمونه ۲	۰/۳۴۶	۲۳/۱	۹۶/۳۵ %
نمونه ۳	۰/۳۳۹	۲۲/۶	۹۴/۲۶ %
نمونه ۴	۰/۳۳۴	۲۲/۳	۹۳/۰۱ %
درصد خلوص میانگین			۹۳/۲۲ %

جدول ۱-۲ اندازه گیری میزان جذب، غلظت و درصد خلوص TiO_2 موجود در نمونه ی به دست آمده توسط دستگاه

اسپکتروفوتومتر در طول موج ۴۱۰ nm



نمودار ۲ - نمودار جذب بر حسب غلظت Ti^{4+} در نمونه TiO_2

با توجه به درصد خلوص به دست آمده از TiO_2 استخراجی (۹۳/۲۲٪) و درصد خلوص TiO_2 در کنستانتره (۴۰/۲۹٪) راندمان برای ۴ نمونه از ۲۰ نمونه مورد آزمایش از طریق فرمول زیر محاسبه شده است که نتایج به دست آمده در جدول زیر ارائه شده است.

شماره نمونه	جرم نمونه کنستانتره (gr)	جرم TiO_2 در نمونه اولیه (gr)	جرم نمونه بدست آمده (gr)	جرم TiO_2 خالص (gr)	راندمان
۱	۵۰/۰۰	۲۰/۱۴۵	۳/۰۰	۲/۸۰	۱۳/۹۰٪
۲	۵۰/۰۰	۲۰/۱۴۵	۲/۹۰	۲/۷۱	۱۳/۴۵٪
۳	۵۰/۰۰	۲۰/۱۴۵	۳/۰۱	۲/۸۱	۱۳/۹۵٪
۴	۵۰/۰۰	۲۰/۱۴۵	۳/۰۲	۲/۸۲	۱۴/۰۰٪
راندمان استخراج TiO_2 از کنستانتره ۴۰/۲۹٪ ایلمنیت بروش سولفات					۱۳/۸۲٪

◀ جدول ۳- محاسبه ی راندمان استخراج TiO_2 از کنستانتره ی ایلمنیت ۴۰/۲۹٪ به روش سولفات

راندمان استخراج TiO_2 از کنستانتره ی ۴۰/۲۹٪ ایلمنیت به روش سولفات ۱۳/۸۲٪ به دست آمده است.

۳. بحث و نتیجه گیری

نتایج به دست آمده از استخراج TiO_2 به روش سولفات در آزمایشگاه که در فصل قبل شرح داده شد بدین صورت است:

TiO_2 موجود در کنستانتره ۴۰/۲۹٪

TiO_2 موجود در نمونه ی حاصل ۹۳/۳۲٪

راندمان استخراج به روش سولفات ۱۳/۸۲٪

از میان داده های بالا، راندمان استخراج به روش سولفات (۱۳/۸۲٪) بسیار پایین می باشد ذیلاً دلایل پایین بودن راندمان درج می گردد:

۱- مهمترین عامل عدم انحلال کامل کنستانتره اولیه در ۸۰٪ H_2SO_4 حتی پس از ۵ مرحله اسید زنی و حرارت دادن می باشد. این مطلب حاکی از آن است که تمام TiO_2 موجود در کنستانتره به صورت کانی ایلمنیت نمی باشد و همراه آن کانی روتیل (TiO_2) نیز موجود می باشد که در ۸۰٪ H_2SO_4 بسیار کم محلول می باشد و بهترین روش استخراج آن توسط روش کلرید است که عدم استفاده از روش کلرید در این پروژه در فصل ۴ به طور کامل شرح داده شد.

۲- عدم انجام هیدرولیز کامل که هیدرولیز $TiOSO_4$ حتی با جوشاندن هم به طور ناقص انجام می گیرد برای رفع این مشکل از روش Mecklenburg استفاده شد که به علت میزان بالای آهن در نمونه، همرسوبی آهن و تیتانیم حتی با کنترل PH انجام شد و لذا جداسازی آن دو کاملاً غیر ممکن بود. از روش Blumenfeld نیز استفاده شد که یک قسمت کوچکی از محلول سولفات در آب جوشان هیدرولیز شده و سپس به محلول با حجم بیشتر اضافه شد که این عمل تا حدود کمی مؤثر بود ولی میزان $TiO(OH)_2$ به دست آمده نیز تأثیر زیادی بر روند افزایش راندمان نداشت.

۳- وجود مقادیر بالای $FeSO_4$ در محلول هیدرولیز که به علت عدم جداسازی آن در مرحله ی تکمیل هیدرولیز برای بار دوم و سوم، رسوب های بسیار ریزی از $TiO(OH)_2$ تولید شد که حتی کاغذ صافی استفاده شده (باند آبی S&S) که کاغذ صافی بسیار ریزی است نیز این رسوبات را از خود عبور می داد و لذا راندمان در این مرحله نیز تا حدودی کاهش می یافت.

استخراج TiO_2 از کنستانتیره ی مورد نظر مخصوصاً به روش سولفات بسیار سهل و آسان به نظر می رسد ولی در عمل با وجود صرف بیش از ۲۰۰ ساعت وقت در آزمایشگاه و با توجه به تجهیزات موجود، نوع روش انتخابی استخراجی، وجود احتمالی کانی روتیل در نمونه ی کنستانتیره، هیدرولیز ناقص و بسیار آرام $TiOSO_4$ ، عدم جدا سازی $FeSO_4$ و تشکیل رسوب های بسیار ریز، امری است که برای نتیجه گیری مطلوب، نیاز به زمان بسیار زیاد و مطالعات و تحقیقات بسیار گسترده دارد. امید است که با مطالعه و تحقیقات بیشتر و آزمایشات مستمر تکنولوژی بهینه ی استخراج به دست آید تا شاید بتوان از معادن تیتانیم ایران، TiO_2 با خلوص و راندمان بالاتر استخراج کرد.

منابع :

1. Kirk Othmer, "Encyclopedia of chemical technology" vol.23.
2. N. N. Greenwood and A. Earnshaw , "Chemistry of the Elements" 2nd edn , Reed, 1998.
3. F. A. Cotton , G. Wilkinson , P. L. Gaus, "Basic Inorganic chemistry", 3rd edn , John Wiley & Sons.Inc, 1995.
4. G. Buxbaum, "Industrial Inorganic Pigments", 2nd revised edn, wiley-VCH, 1998.
5. J. V. Koleske, "Paint and Coating Testing Manual", 14th edn, American Society For Testing and Materials, Philadelphia, PA. 1995.
6. R. Lambourne and Tastrivens, "Paint and Surface Coatings", 2nd edn, Woodhead Publishing LTd. 1999.

