

Research Paper

Chemical and mineralogical characterization of Kahnuj ilmenite concentrate and investigation of its reduction behavior in pure hydrogen gas

Leila Ghasemi¹, Seyed Hossein Seyedein^{2*}, Mandana Adeli³, Mohammad Reza Aboutalebi⁴

1. PhD student of Materials Engineering and Metallurgy, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran
2. Professor of Materials Engineering, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran
3. Assistant professor of Materials Engineering and Metallurgy, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran
4. Professor of Materials Engineering, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

Received:2023/12/05

Revised:2024/01/07

Accepted:2024/01/24

Use your device to scan and read the article online



DOI:

[10.30495/jnm.2024.32819.2019](https://doi.org/10.30495/jnm.2024.32819.2019)

Keywords:

Kahnuj ilmenite concentrate, Mineralogy, Hydrogen reduction, Microstructure.

Abstract

Introduction: Ilmenite is considered the most important source of titanium and its oxide and is usually processed by sulfate, chloride, and smelting processes. In all these processes, incomplete removal of iron combined with titanium is the main problem. In order to improve iron removal, pre-processing of ilmenite by carbothermic reduction processes is a solution used in the industry. Considering the technical and environmental problems of carbothermic, replacing coke by hydrogen, is a new method that brings significant advantages in the subsequent separation processes.

Methods: In this research, Kahnuj ilmenite concentrate is first characterized through physical, chemical, and structural analysis techniques. Gas reduction of the ilmenite pellets using pure hydrogen gas was performed, and then reduction products subjected to further characterization. The reduction degree was calculated based on the weight loss after the reduction process. Samples were characterized using optical microscopy, electron microscopy, X-ray diffraction analysis, and energy-dispersive X-ray spectroscopy.

Findings: The Kahnuj ilmenite concentrate is composed of the FeTiO₃ as the main phase, hematite, and a partial sphene phase within the ilmenite grains. Mn and Mg found in the chemical analysis of the concentrate led to incomplete separation of iron oxides in ilmenite.

In this research, a maximum reduction degree of 76% is achievable at a reduction temperature of 1100 °C. With an increase in the reduction temperature, metallic iron diffused out the ilmenite structure and accumulated around the particles. With an increase in the reduction time, the aggregation of the pseudobrookite phase, occurred in the center of the ilmenite particles.

Citation: Leila Ghasemi, Seyed Hossein Seyedein, Mandana Adeli, Mohammad Reza Aboutalebi, Chemical and mineralogical characterization of Kahnuj ilmenite concentrate and investigation of its reduction behavior in pure hydrogen gas, Quarterly Journal of New Materials. 2023; 14 (51): 70-88.

*Corresponding author: Seyed Hossein Seyedein

Address: School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

Tell: 021-73228852

Email: seyedein@iust.ac.ir

Extended Abstract

Introduction

Currently, due to the depletion of rutile reserves, ilmenite has become the most crucial mineral for titanium metal and titanium dioxide production [1–4]. The main commercial routes for manufacturing titanium dioxide include sulfate, chloride, smelting, Becher, and Benelite processes [5].

Both sulfate and chloride methodologies consume a large volume of acid and generate a notable amount of by-products, leading to significant environmental challenges [6–8]. In the smelting method, ilmenite is heated along with coke in an Electric Arc Furnace (EAF) at temperatures around 1700 °C for 8 to 10 hours [5]. This process produces titanium-rich slag and molten iron, with iron being utilized as a raw material in steelmaking.

The Becher and Benelite processes have been developed for synthetic rutile production, based on reduction roasting followed by acid leaching [9]. The energy consumption in producing either slag or synthetic rutile is approximately equal [10]. However, the upgrading of ilmenite to synthetic rutile generates acidic wastewater as well as a considerable amount of solid waste. Consequently, smelting is considered a more economical and environmentally friendly method for upgrading feed [6].

The smelting process entails the production of titanium-rich slag with suitable fluidity, necessitating additives to lower the slag's melting temperature and viscosity. These additives have detrimental effects on the subsequent TiO₂ separation from the slag [11]. Consequently, developing a direct reduction process could be a viable solution to address the complexities associated with smelting. This method produces solid slag with iron particles, enabling iron removal through leaching or mechanical separation [12–14]. In comparison to carbon, hydrogen-based reduction, operates at lower temperatures, demonstrates faster kinetics, reduces coke consumption, and decreases greenhouse gas emissions [15,16].

Sun et al. [17] investigated the reduction of titanomagnetite concentrates using a hydrogen-argon gas mixture at temperatures ranging from 850 to 1050 °C. Their findings revealed a lower

reduction degree of Panzhihua concentrate compared to New Zealand titanomagnetite sands under similar conditions, attributed to higher magnesium content and lower iron content in the Panzhihua concentrate. They also reported a greater inhibitory effect of magnesium compared to aluminum.

In another study by the same researchers, they examined the reduction of two types of synthetic ilmenite, each containing different impurity levels (Al, Mn, and Si), in a pure hydrogen environment at temperatures ranging from 700 to 1100 °C. The results indicated that varying impurity levels had no significant impact on the reduction extent, and the reduction behaviors of both types of ilmenite were similar, contrary to their prior findings concerning natural concentrate [18].

Moreover, Lu et al. [19] compared the reduction behavior of pellets made from natural Panzhihua ilmenite and synthetic ilmenite in hydrogen at temperatures ranging from 900 to 1050 °C. The phase composition of Panzhihua ilmenite consisted of magnesia ilmenite with partial amounts of titanomagnetite. They reported a porous resulting structure after reduction, with reduced iron particles dispersed within the ilmenite grains. Magnesium affected the reduction process more significantly than aluminum and silicon.

Wang et al. [20] investigated the reduction of pellets made from natural Bama ilmenite concentrate using a hydrogen-argon gas mixture at temperatures ranging from 800 to 1000 °C. Their findings confirmed a lower reduction extent for Bama ilmenite compared to synthetic ilmenite. They observed that the generation of silica-rich regions and manganese-enriched areas hindered complete iron reduction during Bama ilmenite reduction.

Recently, Saghafi et al. [16] investigated the reduction process of Kahnuj ilmenite pellets using a hydrogen-carbon monoxide gas mixture. Their findings indicated that increasing the temperature and prolonging reaction time accelerated the degree of iron metallization. The study only examined the statistical analysis of variables effect, without developing the nature of the concentrate or behavior of impurities during reduction.

According to the literature, variations in impurity levels, chemical composition, and reduction temperatures significantly influence the reduction behaviors of ilmenite [21–23]. Moreover, according to the authors' investigation, there existed limited information concerning the hydrogen reduction of Kahnuj ilmenite concentrate. Hence, this study aims to investigate the reduction of Kahnuj ilmenite concentrate using pure hydrogen within a temperature range of 500 to 1100 °C.

Methodology

The raw material utilized in this study was pellets made from the Kahnuj natural ilmenite concentrate. Non-isothermal reduction experiments were conducted in a stainless steel tube in the temperature range of 500-1100 °C. The weight of the pellets was measured before and after the experiments. Subsequently, the ilmenite pellets were divided into two equal parts for comprehensive characterization. The degree of reduction (α) was calculated using Equation 2, considering practical weight loss (Δm_p) relative to theoretical weight loss (Δm_t), where Δm_t represents the total weight of oxygen associated with Fe^{2+} and Fe^{3+} .

$$\alpha = \frac{\Delta m_{\text{practical}}}{\Delta m_{\text{theoretical}}} \quad \text{Eq.2}$$

Microstructural characteristics were examined using an optical microscope (Olympus, Japan) and SEM microscope (Tescan-Vega XMU) equipped with an EDS analyzer. Phase composition analysis was conducted using Bourestnik DRON-8 X-ray diffractometer (XRD). XRF (Philips PW2404) was employed to determine the chemical composition.

Results and Discussion

This study examined the reduction of pellets made from Kahnuj ilmenite concentrate using pure hydrogen. The Kahnuj ilmenite concentrate consists of ilmenite ($FeTiO_3$) as the main phase, hematite, and a minor presence of sphene or titania with the composition of $CaTiSiO_5$, observed within micro-cracks in the

ilmenite structure. The results from non-isothermal reduction experiments revealed that both weight loss and reduction degree increased with increasing reduction temperature. The increase in the reduction extent results in the diffusion of metallic iron out of the ilmenite structure, where it accumulates around the particle. The maximum value of non-isothermal reduction was 76% at a temperature of 1100°C. Furthermore, extending the reduction time up to 60 minutes at 1100 °C leads to the aggregation of the pseudobrookite phase, characterized by the composition $(Fe, Mg)Ti_2O_5$, at the center of the ilmenite particles, preventing further iron oxide reduction.

Conclusion

The findings suggest that hydrogen reduction of Kahnuj ilmenite concentrate can effectively remove iron oxides within the ilmenite structure and separate metallic iron and TiO_2 from each other. This solid-state reduction offers a new post-reduction separation, particularly, through magnetic separation.

Funding

No funding.

Authors' contributions

Design and conceptualization: Leila Ghasemi, Seyed Hossein Seyedein, Mandana Adeli, Mohammad Reza Aboutalebi.

Perform tests: Leila Ghasemi.

Methodology and data analysis: Leila Ghasemi, Seyed Hossein Seyedein, Mandana Adeli, Mohammad Reza Aboutalebi.

Supervision and final writing: Leila Ghasemi, Seyed Hossein Seyedein, Mandana Adeli, Mohammad Reza Aboutalebi.

Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest.

Ethical considerations compliance with ethical guidelines

The cooperation of the participants in the present study was voluntary and accompanied by their consent.

مقاله پژوهشی

مشخصه‌یابی شیمیایی و مینرالوژیکی کنسانتره ایلمنیت کهنوج و بررسی رفتار احیایی آن در محیط گاز هیدروژن

لیلا قاسمی^۱، سید حسین سیدین^{۲*}، ماندانا عادل^۳، محمدرضا ابوطالبی^۴

۱. دانشجوی دکتری رشته مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۲. استاد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۳. استادیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۴. استاد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

چکیده

مقدمه: ایلمنیت به عنوان مهم‌ترین منبع استخراج تیتانیوم و اکسید آن با بکارگیری فرآیندهای سولفاتی، کلریدی و گدازش فرآوری می‌شود. در این روش‌ها، حذف ناقص آهن همراه تیتانیوم، دستیابی به رنگدانه سفید را با مشکل مواجه می‌کند. به منظور بهبود حذف آهن، پیش‌فرآوری ایلمنیت توسط فرآیندهای احیای کربوترمی با هدف تبدیل آهن به شکل قابل انحلال و قابل گدازش مانند آهن فلزی، راهکاری است که در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرد. با توجه به مشکلات فنی و زیست محیطی احیاء کربوترمی، جایگزین کردن کک توسط هیدروژن روشی نوین است که مزیت‌های قابل توجهی را در فرآیندهای جداسازی بعدی به همراه دارد.

روش: در این پژوهش ابتدا کنسانتره ایلمنیت کهنوج مورد مشخصه‌یابی مینرالوژیکی، شیمیایی و ساختاری قرار گرفت. سپس احیاء غیر هم دما گندله‌ها توسط گاز هیدروژن در بازه دمایی ۵۰۰-۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت. درجه احیاء بر اساس کاهش وزن رخ داده پس از احیاء محاسبه شد. مشخصه‌یابی نمونه‌ها به کمک میکروسکوپ نوری، میکروسکوپ الکترونی، آنالیز فازی پراش پرتو ایکس و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس انجام شد.

یافته‌ها: کنسانتره ایلمنیت کهنوج از فاز اصلی $FeTiO_3$ تشکیل شده است که هماتیت به همراه مقدار جزئی فاز اسفن در آن دیده می‌شود. همچنین Mg و Mn نیز در آنالیز شیمیایی به مقدار محدودی یافت می‌شود. در این تحقیق حداکثر درجه احیاء معادل ۷۶٪ در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد بدست آمد. با افزایش دمای احیاء، آهن از ساختار ایلمنیت به بیرون نفوذ و در اطراف ذره تجمع کرده است. TiO_2 به صورت لایه‌ای در اطراف هسته احیاء نشده قرار گرفته است. با افزایش زمان احیاء تجمع فاز فرسودوبروکیت در مرکز ذرات ایلمنیت مشاهده شد. جدایش عناصر ناخالصی Mg و Mn به سمت مرکز ذره باعث گیر افتادن آهن باقیمانده در مرکز ذره می‌شود و می‌تواند جداسازی کامل اکسیدهای آهن همراه ایلمنیت را با مشکل مواجه کند.

نتیجه‌گیری: احیاء گندله‌های ایلمنیت کهنوج توسط گاز هیدروژن می‌تواند باعث احیاء اکسیدهای آهن موجود در ساختار ایلمنیت و جداسازی مؤثر Fe و TiO_2 از همدیگر شود. تشکیل ذرات آهن فلزی پس از احیاء و به دنبال آن جدایش مؤثر آن از ساختار ایلمنیت، رسیدن به میزان بالای درجه احیاء معادل ۷۶ درصد را فراهم می‌کند.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۹/۱۴

تاریخ داوری: ۱۴۰۲/۱۰/۱۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۱/۰۴

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



DOI:

[10.30495/jnm.2024.32819.2019](https://doi.org/10.30495/jnm.2024.32819.2019)

واژه‌های کلیدی:

کنسانتره ایلمنیت کهنوج، کانی شناسی، احیاء هیدروژنی، میکروساختار.

* نویسنده مسئول: سید حسین سیدین

نشانی: دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

تلفن: ۰۲۱-۷۳۲۲۸۸۵۲

پست الکترونیکی: seyedein@iust.ac.ir

مقدمه

در حال حاضر بیش از ۹۵ درصد تیتانیوم به صورت روتیل در ساخت رنگدانه و در صنایع رنگ، پلاستیک، کاغذ و نزدیک به ۵ درصد تیتانیوم به صورت فلزی در صنایع پیشرفته مانند هوافضا، صنایع دریایی و تجهیزات پزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرد [3-1]. با توجه به توسعه صنایع و نیاز روزافزون آن‌ها به محصولات تیتانیومی، استخراج تیتانیوم از منابع آن به خصوص روتیل رو به افزایش است. امروزه ذخایر روتیل در جهان رو به اتمام است که همین امر سبب شده ایلمنیت به عنوان مهم‌ترین جایگزین مورد توجه قرار گیرد [4].

ایلمنیت با فرمول عمومی $FeTiO_3$ نشان داده می‌شود که البته گاهی میزان بسیار جزئی از عناصر Mn و Mg نیز می‌تواند جایگزین Fe و Ti موجود در ساختار شبکه ایلمنیت شوند. کنسانتره ایلمنیت تقریباً ۴۰ تا ۶۵ درصد TiO_2 و ۳۵ درصد اکسیدهای آهن به همراه دارد که جداسازی آهن از ساختار $FeTiO_3$ یک مرحله مهم و اصلی در تولید تیتانیوم فلزی و رنگدانه TiO_2 محسوب می‌شود [5].

به طور کلی محصول جداسازی آهن از ایلمنیت، روتیل مصنوعی و یا سرباره غنی از تیتانیوم می‌باشد که توسط فرآیندهای هیدرومتالوژیکی (سولفاتی و کلریدی)، پیرومتالورژیکی (گدازش) و یا ترکیبی از این دو (بکر^۱ و بنلیت^۲) تولید می‌شود. در روش‌های سولفاتی و کلریدی حجم اسید مصرفی و محصولات جانبی تولید شده بالا است که در نهایت مسائل زیست محیطی فراوانی به همراه دارد [6-8]. در روش گدازش، ایلمنیت به همراه کک در کوره قوس الکتریکی^۳ و دمای ۱۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۸ تا ۱۰ ساعت حرارت داده می‌شود. حاصل این عملیات آهن مذاب و سرباره غنی از تیتانیوم است که تقریباً ۷۵ تا ۸۵ درصد TiO_2 دارد. آهن مذاب که به عنوان محصول جانبی فرآیند گدازش بدست می‌آید به عنوان ماده خام در فولادسازی مورد استفاده قرار می‌گیرد [5].

در فرآیند بکر و فرآیند بنلیت که ترکیبی از روش احیا جامد و به دنبال آن اسیدی هستند، ایلمنیت ابتدا همراه با کربن در کوره دوار حرارت دهی شده و سپس به ترتیب پس از مراحل لیچینگ^۴ سولفاتی و تحت فشار اسید هیدروکلریک، آهن حذف شده و روتیل مصنوعی تولید می‌شود [9]. مقدار انرژی مصرفی در فرآیند تولید سرباره تیتانیوم و روتیل مصنوعی تقریباً به هم نزدیک هستند (به ترتیب ۳۵/۵ و ۳۵ مگاژول در هر تن TiO_2) [10]. با این وجود، در فرآیند تولید روتیل مصنوعی حجم بالایی از پساب اسیدی و محصولات جانبی تولید می‌شود به طوری که تولید یک تن روتیل مصنوعی حجمی معادل ۲ تن پسماند جامد بر جای می‌گذارد. به همین دلیل روش گدازش که حاصل آن تولید سرباره غنی از تیتانیوم و آهن اسفنجی است یک روش دوستدار

محیط زیست محسوب می‌شود که امروزه سهم تولید آن نیز نسبت به سایر روش‌ها افزایش پیدا کرده است [6].

فرآیند گدازش در کنار برتری‌های آن نسبت به سایر روش‌ها، چندین عیب اساسی دارد. ذوب در EAF به دمای بالا و زمان طولانی نیاز دارد که مصرف انرژی را به شدت بالا می‌برد. از طرفی در این فرآیند به منظور تولید سرباره با سیالیت مناسب از افزودنی‌هایی استفاده می‌شود که دمای ذوب سرباره و ویسکوزیته آن را کاهش دهند. این عناصر عیار TiO_2 را در سرباره تیتانیوم افزایش می‌دهند ولی اثرات منفی در فرآیند بعدی جداسازی TiO_2 از سرباره دارند [11]. در این راستا توسعه فرآیند احیاء مستقیم ایلمنیت می‌تواند راه حلی مناسب برای برطرف کردن پیچیدگی‌های فرآیند گدازش باشد. حاصل این روش سرباره‌ای جامد به همراه ذرات آهن است که آهن را می‌توان با لیچینگ و یا جداسازی‌های مکانیکی و مغناطیسی حذف کرد [12-14].

در سال‌های اخیر احیاء گازی ایلمنیت با استفاده از هیدروژن مورد توجه بسیاری از مطالعات قرار گرفته است. احیا با هیدروژن نه تنها در دمای پایین‌تری نسبت به کربن انجام می‌شود بلکه سینتیک سریع‌تر، محدود کردن مصرف کک و پایین آمدن انتشار گازهای گلخانه‌ای را به همراه دارد [15,16].

سون و همکاران [17] احیاء گندله‌های ساخته شده از کنسانتره تیتانومگنتیت^۵ پانژیخوا^۶ چین را در مخلوط گازی هیدروژن-آرگون و در بازه دمایی ۸۵۰-۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد مورد مطالعه قرار دادند و نتایج آن را با احیاء تیتانومگنتیت ماسه‌ای نیوزیلند مقایسه کردند. مقادیر TiO_2 ، Fe_2O_3 و FeO در کنسانتره پانژیخوا به ترتیب برابر ۱۰/۷۷، ۴۲/۱۸ و ۳۲/۱۶ درصد وزنی بوده است و مقادیر ناخالصی‌های Al_2O_3 ، MgO و SiO_2 به ترتیب برابر ۳/۵۴، ۳/۷۲ و ۳/۸۱ درصد وزنی گزارش شده است. همچنین فازهای اصلی کنسانتره حاوی تیتانومگنتیت ($Fe_{2.75}Ti_{0.25}O_4$) و مقدار جزئی $FeTiO_3$ بوده است. به علاوه اینکه تیغه‌های اسپینل منیزیا-آلومینا ($MgAl_2O_4$) درون دانه‌های ایلمنیت گزارش شده است. نتایج تحقیقات این محققین نشان داده است در شرایط یکسان، درجه احیاء کنسانتره تیتانومگنتیت چین کمتر از تیتانومگنتیت ماسه‌ای نیوزیلند بوده است که دلیل آن را به منیزیم بیشتر و آهن کمتر موجود در کنسانتره چین نسبت داده‌اند. از طرفی منیزیم نسبت به آلومینیوم تأثیر بیشتری در کاهش درجه احیا داشته است. ساختار نهایی پس از احیا یک ساختار متخلخل و ناهمگن گزارش شده که سرباره تیتانیوم به صورت پراکنده بین ذرات آهن توزیع شده است. همچنین درجه فلزی شدن اکسید آهن موجود در کنسانتره با افزایش میزان هیدروژن و دمای احیا افزایش پیدا کرده است. در پژوهشی دیگر از همین محققین، احیاء دو نوع ایلمنیت مصنوعی که هر کدام دارای مقادیر متفاوت ناخالصی‌های Al، Mn و Si بوده‌اند در محیط هیدروژن

1. Becher

2. Benelite

3. Electric Arc Furnace, EAF

4. Leaching

5. Titanomagnetite

6. Panzhuhua

خالص و در بازه دمایی ۷۰۰-۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج نشان داده حضور مقادیر متفاوت ناخالصی‌ها تأثیری بر میزان احیا نداشته است و رفتار احیاء هر دو نوع ایلمنیت مشابه هم بوده است که این مشاهده بر خلاف یافته‌های قبلی شان در رابطه با کنسانتره طبیعی بوده است [18]. لو و همکاران [19] رفتار احیاء گندله-های ساخته شده از ایلمنیت طبیعی پانژپهوا چین و ایلمنیت مصنوعی را در محیط هیدروژن خالص و در بازه دمایی ۹۰۰-۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد با هم مقایسه کرده‌اند. در آنالیز شیمیایی ایلمنیت پانژپهوا مقادیر TiO_2 ، Fe_2O_3 و FeO به ترتیب برابر $۴۵/۴۸$ ، $۷/۴۱$ و $۳۲/۱۱$ و ناخالصی‌های MgO ، SiO_2 و Al_2O_3 به ترتیب برابر $۶/۸۵$ ، $۳/۳۴$ و $۲/۱۸$ درصد وزنی گزارش شده است. ترکیب فازی ایلمنیت پانژپهوا متشکل از ایلمنیت منیزیایی $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{TiO}_3$ (به همراه مقادیر جزئی تیتانومگنتیت $(\text{Fe}_2\text{TiO}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4)$ بوده است. این محققین گزارش کرده‌اند که ساختار حاصل از احیا یک ساختار متخلخل بوده که آهن به صورت ذرات پراکنده در دانه‌های ایلمنیت تشکیل شده‌است. با افزایش زمان احیا و در دماهای بیش از ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد منیزیم با تجمع در مرکز دانه ایلمنیت و تشکیل فاز محلول جامد پایدار $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{Ti}_2\text{O}_5$ علاوه بر $\text{Mg}(\text{Ti}_2\text{O}_5)$ از ادامه احیاء اکسیدهای آهن جلوگیری کرده است. به علاوه اینکه منیزیم نسبت به سایر ناخالصی‌ها همچون اکسیدهای آلومینیوم و سیلیسیم اثر ممانعت‌کنندگی بیشتری داشته است.

وانگ و همکاران [20] نیز احیاء گندله‌های ساخته شده از کنسانتره ایلمنیت طبیعی باما^۱ چین را در مخلوط گازی هیدروژن-آرگون و در بازه دمایی ۸۰۰-۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد مورد مطالعه قرار داده‌اند. ترکیب فازی کنسانتره متشکل از FeTiO_3 و سودوروتیل $(\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9)$ بوده است. در آنالیز شیمیایی مقادیر TiO_2 و Fe_2O_3 به ترتیب برابر $۴۹/۷۸$ و $۱۲/۹۴$ درصد وزنی و مقادیر عناصر ناخالصی MnO ، MgO ، Al_2O_3 و SiO_2 به ترتیب برابر $۰/۱۶$ ، $۱/۲۴$ ، $۳/۱۸$ و $۵/۲۶$ گزارش شده است. مطابق یافته‌های این محققین حضور منگنز و سیلیسیم در کنسانتره ایلمنیت باما موجب کاهش درجه احیا نسبت به ایلمنیت مصنوعی شده است. بدین صورت که تشکیل مناطق غنی از اکسیدهای سیلیسیم (به صورت فایالیست $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$) و مناطق غنی از اکسید منگنز در مرکز دانه‌ها از احیا کامل اکسید آهن جلوگیری کرده است. ساختار آهن احیا شده در ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به صورت ذرات به هم پیوسته‌ای گزارش شده که لایه‌های اکسید تیتانیوم آن را احاطه کرده است.

در حال حاضر استخراج و تولید کنسانتره ایلمنیت در کشور تنها در منطقه کهنوج صورت می‌گیرد که کنسانتره با عیار تقریبی ۴۲ درصد TiO_2 در مقیاس نیمه صنعتی تولید می‌شود. از طرفی هیچگونه تولید تیتانیوم و محصولات آن در داخل کشور انجام نمی‌پذیرد و تقریباً تمامی محصولات تیتانیومی و نیاز صنایع کشور از طریق واردات تأمین می‌شود. با توجه به وجود ذخایر ارزشمند تیتانیوم در داخل کشور، تولید و فراوری محصولات تیتانیومی به صورت بومی، نه تنها کشور را از

واردات بی‌نیاز می‌سازد بلکه زمینه را برای صادرات این فلز گرانبها میسر خواهد کرد.

اخیراً مطالعه‌ای بر روی احیاء گازی کنسانتره ایلمنیت کهنوج توسط تقفی^۲ و همکاران انجام شده است [16]. در این پژوهش گندله‌های ساخته شده از کنسانتره ایلمنیت کهنوج در مخلوط گازی هیدروژن-مونوکسیدکربن تحت احیا قرار گرفته‌اند. در این پژوهش از روش طراحی آزمایش استفاده شده است و ۳ عامل دمای احیاء، زمان و نسبت گاز احیا کننده در مخلوط گازی به عنوان متغیرهای آزمایش در نظر گرفته شده‌اند. دمای احیا در بازه ۷۶۰ تا ۸۹۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۳۰۰ تا ۳۶۰ دقیقه انتخاب شده است. گندله‌های ساخته شده قبل از عملیات احیا در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شده‌اند. در این پژوهش درجه فلزی شدن آهن در دمای ۸۹۰ درجه سانتی‌گراد و پس از گذشت زمان ۳۶۰ دقیقه به $۹۳/۶۴$ درصد رسیده است. همچنین گزارش شده است که با بالا بردن دما و طولانی شدن زمان احیا درجه فلزی شدن افزایش پیدا کرده است.

در این پژوهش تأثیر این متغیرها تنها به صورت آماری مورد مطالعه قرار گرفته و به ماهیت کنسانتره و رفتار عناصر ناخالصی موجود در آن حین احیا توجهی نشده است. از طرفی قبل از عملیات احیا گندله‌ها در دمای بالا حرارت‌دهی شده‌اند که طبق گزارشات سایر محققین فرآیند حرارت‌دهی به سهم خود با تأثیر بر روی ماهیت فازی، ساختاری و مورفولوژی دانه‌های ایلمنیت می‌تواند بر روی میزان احیا و رفتار عناصر تأثیر بگذارد [21-23].

از طرفی با توجه به نتایج گزارش شده توسط سایر محققین، تفاوت رفتاری ایلمنیت حین احیا حتی در محیط یکسان احیا کننده، به طور ویژه به ساختار فیزیکی، مینرالوژی و فازهای موجود در کنسانتره به همراه میزان ناخالصی‌های موجود در آن، دمای احیا و میزان گاز احیائی نسبت داده شده است.

طبق بررسی نویسندگان، اطلاعات محدودی در حوزه احیاء هیدروژنی کنسانتره ایلمنیت کهنوج وجود دارد. لذا این پژوهش سعی دارد احیاء کنسانتره ایلمنیت کهنوج در محیط گاز هیدروژن خالص و در بازه دمایی ۵۰۰-۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد را بررسی کند. به طور ویژه تأثیر ترکیب شیمیایی، ساختار ایلمنیت و دمای احیا بر روی میزان احیاء کنسانتره ایلمنیت کهنوج مورد مطالعه قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

ماده اولیه مورد استفاده در این تحقیق کنسانتره ایلمنیت مجتمع تیتانیوم کهنوج است که مورد مطالعات کانی‌شناسی و احیاء گازی توسط هیدروژن قرار گرفت. روندنمای انجام تحقیق در شکل ۱ آورده شده است. مطابق روندنما ابتدا دانه بندی کنسانتره توسط آنالیز سرنندی انجام گرفت. مشخصه‌یابی نوع کانی‌ها، باطله‌ها و نحوه درگیری دانه‌های ایلمنیت طی مطالعه تصاویر نوری عبوری و انعکاسی، با استفاده از میکروسکوپ نوری پلاریزان انجام گرفت. به

1. Bama

2. Saghafi

این منظور پس از انجام آنالیز سرنندی، مقاطع نازک و صیقلی برای کسرهای ۳۰، ۵۰، ۷۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ و ۲۰۰- مش ساخته شد. درجه آزادی با استفاده از تصاویر میکروسکوپ نوری و دانه شماری ایلمنیت مشخص شد. ایلمنیت‌های درگیر و آزاد شمرده شد و از طریق معادله ۱ درجه آزادی محاسبه شد. nL تعداد کل ایلمنیت آزاد شده و nI تعداد کل ایلمنیت‌های درگیر شمارش شده از تمامی تصاویر نمونه‌های پولیش شده است.

$$LD(\%) = \frac{nL}{nL+nI} \times 100 \quad \text{معادله ۱}$$

گندله سازی پس از خردایش کنسانتره اولیه و استفاده از بنتونیت به عنوان چسب در دستگاه گندله ساز انجام گرفت. گندله‌هایی با ابعاد ۹/۵۱ +۱۱/۲۰ میلی‌متر جداسازی شده و در آن در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. در این تحقیق آزمایش‌های احیا به صورت غیر هم دما در کوره تیوبی عمودی انجام گرفت. قبل از انجام احیا وزن گندله‌ها ثبت و سپس به درون کوره وارد شدند. گندله‌ها با نرخ گرمایش ۱۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه حین دمش هیدروژن خالص حرارت دهی شدند و پس از رسیدن به دماهای احیاء ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰، ۸۰۰، ۹۵۰، ۱۰۰۰، ۱۰۵۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت دهی متوقف شد. پس از خنک شدن کامل نمونه‌ها دمش گاز هیدروژن قطع شد. گندله‌ها در کوره تا دمای محیط سرد شدند و در نهایت میزان تغییر وزن آن‌ها اندازه‌گیری شد. درجه احیا (α)، با توجه به نسبت کاهش وزن عملی ($\Delta m_{\text{practical}}$) به کاهش وزن تئوری ($\Delta m_{\text{theoretical}}$) با یکارگیری معادله ۲ محاسبه شد که در آن $\Delta m_{\text{theoretical}}$ مجموع وزن اکسیژن همراه آهن سه ظرفیتی و دو ظرفیتی است.

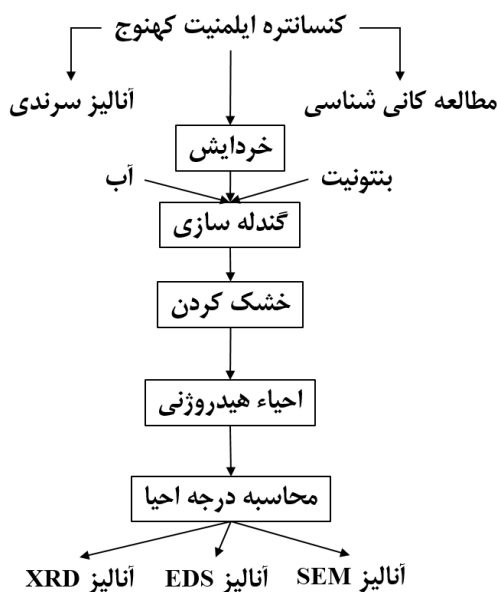
$$\alpha = \frac{\Delta m_{\text{practical}}}{\Delta m_{\text{theoretical}}} \quad \text{معادله ۲}$$

تصاویر نوری توسط میکروسکوپ نوری پلاریزان مدل Olympus ساخت ژاپن ثبت شد. تصاویر میکروساختاری به همراه مطالعه کمی مقدار عناصر توسط میکروسکوپ الکترونی (SEM) مدل Tescan-Vega II XMU مجهز به آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) ثبت و گزارش شد. ترکیب شیمیایی توسط طیف سنجی فلورسانس پرتو ایکس (XRF) مدل Philips PW2404 و میزان آهن دو ظرفیتی به کمک روش تیتراسیون اندازه‌گیری شد. آنالیز فازی توسط آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)، مدل Bourevestnik DRON-8 ساخت روسیه انجام گرفت.

نتایج

۱- مطالعات میکروسکوپی کنسانتره ایلمنیت کهنوج

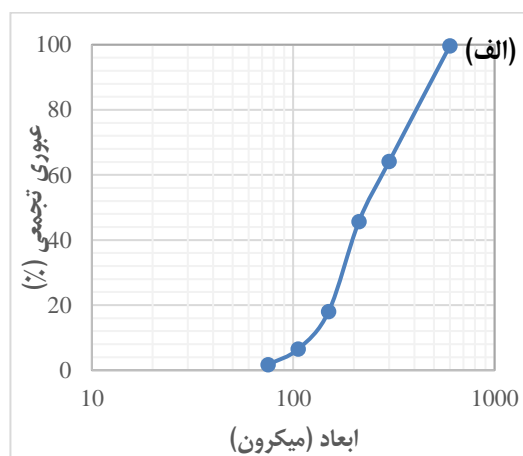
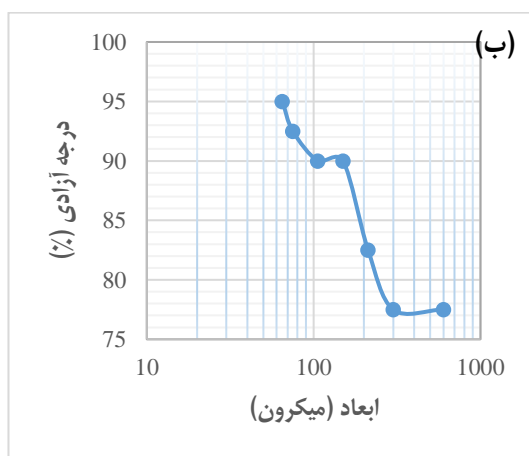
شکل ۲ (الف) نمودار تجمعی توزیع دانه‌بندی کنسانتره ایلمنیت کهنوج را نشان می‌دهد. مطابق شکل اندازه دانه‌ها در محدوده ۷۵-۶۰۰ میکرومتر قرار دارد و d80 آن تقریباً برابر ۴۰۰ میکرومتر است. نمودار درجه آزادی برای دانه‌های ایلمنیت در شکل ۲ (ب) نشان داده شده است. طبق نتایج این نمودار خردایش تا ۱۰۰ میکرومتر می‌تواند اتصال فیزیکی ایلمنیت و باطله را شکسته که در نتیجه آن ۹۰ درصد دانه‌های ایلمنیت به صورت مجزا و آزاد در ساختار حضور خواهند داشت. توزیع اندازه ذرات کنسانتره ایلمنیت کهنوج پس از خردایش در جدول ۱ آمده است. پس از خردایش تقریباً ۹۸ درصد دانه‌ها به اندازه کمتر از ۱۰۰ میکرومتر رسیده‌اند که طبق نمودار درجه آزادی، جدا شدن اتصالات فیزیکی ایلمنیت را تأیید می‌کند.



شکل ۱- روندنمای انجام تحقیق

مطالعه تصاویر مقاطع صیقلی و نازک توسط میکروسکوپ نوری (شکل ۳) به همراه آنالیز فازی XRD (شکل ۴) و آنالیز شیمیایی XRF (جدول ۲) نشان می‌دهد که ایلمنیت کانی اصلی در کنسانتره ایلمنیت کهنوج است که به طور جزئی شامل برخی ساختارهای اکسیدی اصلی و باطله نیز می‌باشد که در ادامه مشخص شده‌اند. شکل ۳ تصویر نوری از سطح ایلمنیت خردایش شده را نشان می‌دهد. مطابق تصویر ایلمنیت غالباً به صورت بلورهای خالص مجزا در کنسانتره ایلمنیت کهنوج وجود دارد. دانه‌های مجزای ایلمنیت با علامت II در تصویر نشان داده شده است (شکل ۳). همچنین دانه‌های ایلمنیت دارای بلورهای جدایش یافته هماتیت که ایلمنوهماتیت^۱ نام دارند نیز در شکل ۳ (الف) با علامت II+H_{Ex} نشان داده شده است. همچنین برخی دانه‌های ایلمنیت درگیر با ریزشکستگی‌های پر شده از کانی‌های باطله هستند. قطعه ایلمنیت مشخص شده در کادر آبی رنگ با بزرگنمایی بالاتر در وضعیت XPL،

در شکل ۳ (ب) نشان داده شده است که قسمت‌های مشخص شده با پیکان نارنجی اکسیدهای آهن-تیتانیوم دار (روتیل - آناتاز) می‌باشند. این ترکیبات اکسیدی حداکثر ۲ درصد حجمی را به خود اختصاص داده‌اند و می‌تواند حاصل از هوازدگی جزئی ایلمنیت کهنوج باشد. همچنین ایلمنیت به صورت بلورهای جدایش یافته در داخل دانه‌های مگنتیت دیده می‌شود که در شکل ۳ (پ) توسط کادر زرد با علامت Ma+II_{Ex} نشان داده شده است. مگنتیت حاوی تیغه‌های ایلمنیت در ابعاد میکرومتری و با رشد درون دانه‌های ایلمنومگنتیت^۲ نام دارد که تصویر وضعیت XPL مگنتیت حاوی اکسلوشن ایلمنیت با بزرگنمایی بالاتر در شکل ۳ (ت) نشان داده شده است. همچنین ساختار دانه‌های مگنتیت حاوی تیغه‌های ظریف هماتیت در شکل ۳ (پ) توسط کادر سبز رنگ و با علامت Ma+H_{Ex} مشخص شده است که تصویر با بزرگنمایی بالاتر آن در شکل ۳ (ث) نشان داده شده است.



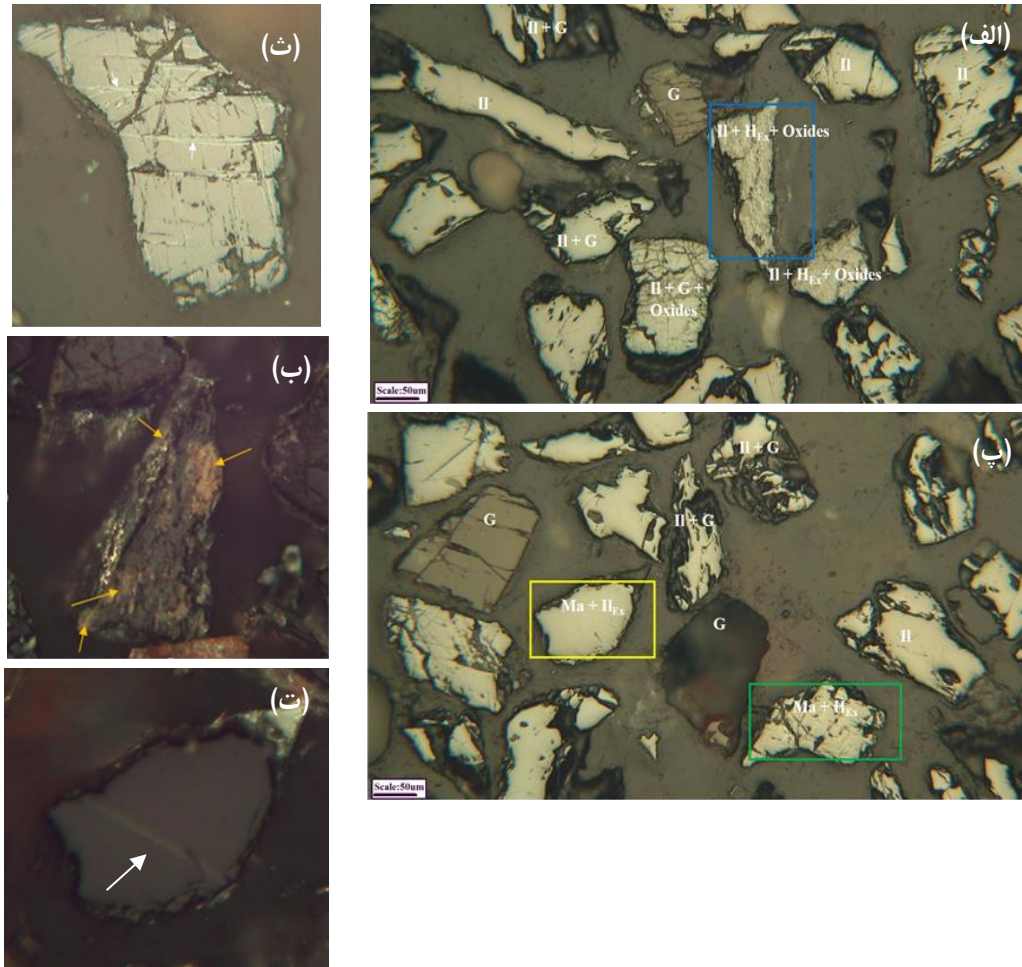
شکل ۲- (الف) نمودار توزیع دانه‌بندی و (ب) درجه آزادی کنسانتره ایلمنیت کهنوج

جدول ۱- توزیع اندازه ذرات کنسانتره ایلمنیت کهنوج پس از خردایش

اندازه (میکرومتر)	درصد وزنی ذرات کوچکتر از اندازه
۱۰۶	۹۸/۸
۹۰	۹۲/۳
۷۵	۸۸/۹
۶۳	۸۳/۴
۵۳	۷۵/۶
۴۵	۷۱/۲
۳۸	۶۰/۵
۲۵	۵۵/۲

1. Ilmenohematite

2. Ilmenomagnetite



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ نوری انعکاسی از سطح ذرات کنسانتره ایلمنیت: (الف) و (پ) دانه‌های آزاد ایلمنیت، ایلمنیت-های درگیر توسط باطله و ایلمنیت‌های حاوی بلورهای جدایش یافته هماتیت و اکسیدهای ثانویه آهن-تیتانیوم دار؛ (ب) ایلمنیت مشخص شده در کادر آبی شکل (الف) حاوی اکسیدهای ثانویه آهن-تیتانیوم دار؛ (ت) مگنتیت مشخص شده در کادر زرد رنگ شکل (پ) حاوی تیغه ایلمنیت؛ (ث) دانه مگنتیت حاوی تیغه‌های هماتیت مشخص شده در کادر سبز رنگ شکل (پ). (Il: ایلمنیت، G: باطله، Hex: بلورهای جدایش یافته هماتیت، Ma: مگنتیت، Ilx: بلورهای جدایش یافته ایلمنیت).

آنالیز شیمیایی کنسانتره ایلمنیت کهنوج در جدول ۲ ارائه شده است. ایلمنیت با ترکیب شیمیایی استوکیومتری $FeTiO_3$ ، حاوی ۵۲/۷ درصد وزنی TiO_2 و ۴۷/۳ درصد وزنی FeO است که نسبت وزنی تیتانیوم به آهن برابر ۰/۸۶ به ۱ می‌باشد. در حین هوازگی طبیعی ایلمنیت، اکسیداسیون آهن دو به سه ظرفیتی اتفاق می‌افتد و به دنبال آن لیچینگ طبیعی آهن سه ظرفیتی رخ داده و موجب می‌شود نسبت تیتانیوم به آهن با تشکیل ساختار میانی سودوروتیل و لوکوکسن (عمدتاً روتیل) در ترکیب بالا رود و کنسانتره نسبت به ترکیب استوکیومتری ایلمنیت حاوی TiO_2 بیشتری باشد.

کنسانتره ایلمنیت کهنوج که در این تحقیق مورد مطالعه قرار گرفته است طبق آنالیز شیمیایی دارای نسبت تیتانیوم به آهن برابر ۰/۸۹ به ۱ است که نشان می‌دهد کنسانتره ایلمنیت از نوع صخره‌ای بوده و هوازگی قابل توجهی در آن اتفاق نیفتاده است اما با توجه به تصاویر

میکروسکوپی و نقشه عنصری به طور دقیق‌تر می‌توان در این باره بحث کرد. عمده ناخالصی همراه تیتانیوم و آهن در کنسانتره ایلمنیت کهنوج ترکیبات CaO و SiO_2 هستند که مقدار بالای آن می‌تواند مربوط به حضور ساختار اسفن یا همان تیتانیا^۱ با ترکیب شیمیایی $CaTiSiO_5$ باشد که پیک آن در آنالیز XRD مشاهده شده است (شکل ۴). در مورد حضور سایر عناصر در آنالیز شیمیایی می‌توان گفت که عناصری مانند Mn ، Mg و Cr در ساختار شبکه $FeTiO_3$ جایگزین Fe و Ti می‌شوند در حالی که عناصری مانند Al ، Si ، P و Cr در حین هوازگی به درون ریزشکستگی‌های دانه‌های ایلمنیت وارد می‌شوند. به عبارت دیگر حین هوازگی، خارج شدن و لیچینگ آهن از ساختار اتفاق می‌افتد که به دنبال آن تخلخل‌های نانومتری و یا میکرومتری در دانه‌های ایلمنیت ایجاد می‌شود و در نهایت عناصری که در محیط اطراف وجود دارند می‌تولند در این تخلخل و شکستگی‌ها جذب شده و رسوب کنند [24]. مطابق نتایج آنالیز

1. Titania

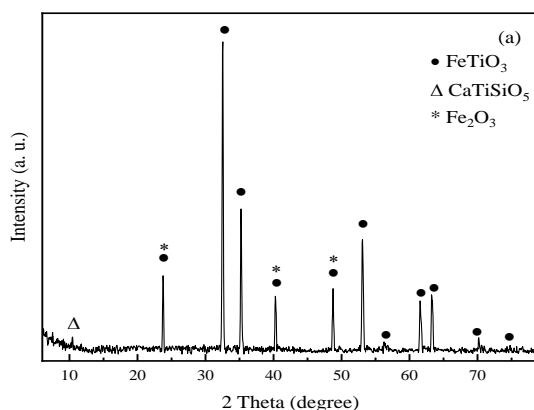
شیمیایی جدول ۲، عناصر P و S در کنسانتره ایلمنیت کهنوج مقدار بسیار کمی دارند بنابراین مشکلاتی که این عناصر در فرآیند کلریدی ایجاد می کنند را به حداقل می رساند [25]. مقدار Al_2O_3 برابر ۱/۱۵ درصد احتمالا ناشی از Al همراه ساختار اسفن می باشد. الگوی XRD کنسانتره ایلمنیت در شکل ۴ نشان داده شده است. پیک های $FeTiO_3$ با شدت بالا به عنوان فاز اصلی قابل مشاهده است. به علاوه اینکه پیک های Fe_2O_3 به همراه فاز $CaTiSiO_5$ نیز در ترکیب قابل تشخیص است. حضور این فاز در پلاسرهای ایلمنیت کهنوج نیز که پس از پرعبارسازی فیزیکی بدست آمده است تأیید شده است [25].

تصاویر SEM از سطح کنسانتره ایلمنیت به همراه آنالیز EDS مربوط به نقاط مشخص شده در شکل ۵ و جدول ۳ آمده است. مطابق تصویر ۵ (الف) ایلمنیت به صورت مجزا به رنگ طوسی و همراه برخی ریزشکستگی ها به رنگ طوسی تیره در ساختار دیده می شود. آنالیز EDS عناصر Fe ، Ti ، Ca و Si برای ناحیه مشخص شده در شکل ۵

(ب) نشان می دهد نواحی طوسی تیره فاز اسفن است که به صورت رگه های نازک و طولیل درون ریزشکستگی های ایلمنیت پخش شده است. ضخامت این رگه ها تقریباً کمتر از ۵ میکرومتر است. Fe و Al مهم ترین ناخالصی همراه اسفن هستند که می توانند بجای Ti در ساختار قرار گیرند [26]. عناصر Mg و Mn نیز مهم ترین ناخالصی همراه Fe و Ti در ساختار ایلمنیت کهنوج هستند که تقریباً مقدار کمی دارند ($MgO+MnO$ کمتر از ۳ درصد). ولی با این وجود می توانند بجای Fe در ساختار $FeTiO_3$ حضور یابند و ترکیبات گیکلایت^۱ ($MgTiO_3$) و پایروفانیت^۲ ($MnTiO_3$) تشکیل دهند. نقشه عنصری Mg و Mn در یک دانه ایلمنیت در شکل ۶ آمده است که جایگزینی آن ها در ساختار را نشان می دهد. حضور تمامی ناخالصی های نام برده شده می تواند اثرات منفی بر روی تولید رنگدانه TiO_2 به روش های سولفاتی و کلریدی داشته باشد اما رفتار این ناخالصی ها و اثرات آن ها حین احیاء گازی ایلمنیت توسط هیدروژن هنوز کاملاً مشخص نیست.

جدول ۲- ترکیب شیمیایی کنسانتره ایلمنیت کهنوج

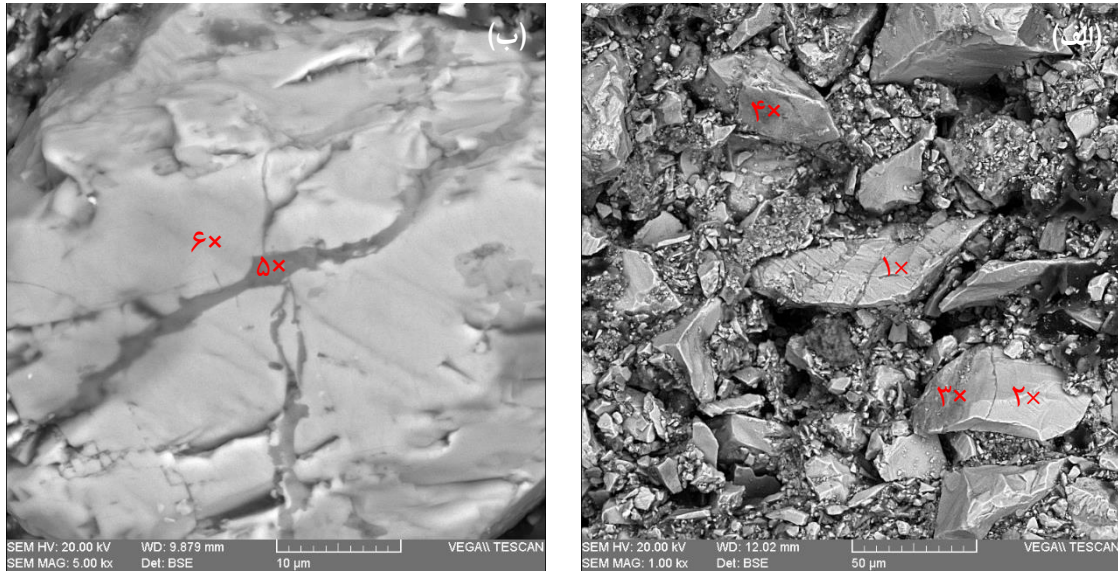
درصد وزنی	ترکیب شیمیایی
۴۰/۵۲	TiO_2
۳۳/۶۷	Fe total
۳۵/۰۲	FeO
۱/۶۱	MgO
۲/۰۰	CaO
۱/۰۶	MnO
۱/۳۱	Al_2O_3
۷/۱۹	SiO_2
۰/۰۸	P_2O_5
۰/۱۸	Na_2O
۰/۱۴	SO_3



شکل ۴- الگوی پراش پرتو ایکس کنسانتره ایلمنیت کهنوج

1. Geikeilite

2. Pyrophanite



شکل ۵- تصاویر BSE از سطح کنسانتره ایلمنیت کهنوج

جدول ۳- نتایج آنالیز EDS نقاط مشخص شده در شکل (۵) بر حسب درصد اتمی

ناحیه / عنصر	۱	۲	۳	۴	۵	۶
Ti	۱۱/۶۰	۱۳/۶۲	۳/۳۶	۱۵/۴۱	۱۲/۲۵	۱۹/۳۷
Fe	۱۰/۳۷	۱۳/۳۱	۲/۵۷	۱۵/۴۸	۲/۰۰	۱۹/۱۶
Mg	-	-	۳/۱۹	۰/۳۲	۰/۰	۰/۰۵
Ca	-	-	۱/۹۷	۰/۱۵	۱۳/۷۴	۰/۰۷
Mn	۰/۶۳	۰/۱۱	۰/۰۶	۰/۳۱	۰/۰۵	۰/۳۸
Al	-	-	۲/۹۷	۰/۳۹	۲/۲۳	۰/۰۵
Si	-	-	۶/۴۲	۱/۴۵	۱۳/۱۹	۰/۰۳
O	۷۷/۴۰	۷۲/۹۶	۷۸/۴۷	۶۶/۴۹	۵۶/۴۶	۶۰/۸۰
جمع	۱۰۰/۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰

۲- محاسبه درجه احیاء

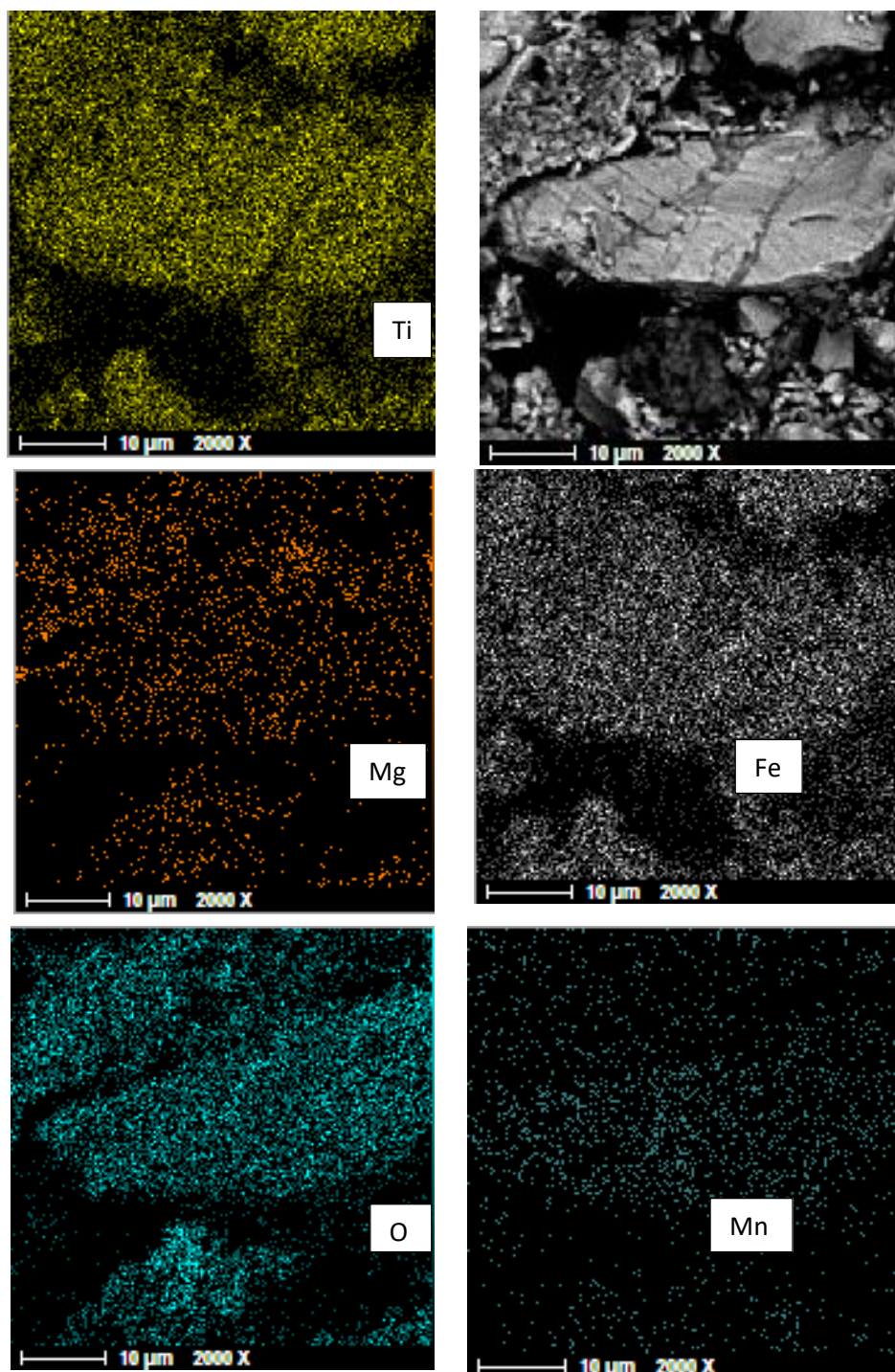
گندله‌های ساخته شده از کنسانتره ایلمنیت کهنوج در بازه دمایی ۵۰۰-۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و نرخ گرمایش ۱۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه تحت حرارت دهی در محیط هیدروژن خالص قرار گرفتند. با توجه به کاهش وزن گندله‌ها و میزان Fe^{2+} و Fe^{3+} ، درجه احیا مطابق معادله ۲ محاسبه شده است. مقدار FeO و Fe_2O_3 کنسانتره ایلمنیت کهنوج به ترتیب برابر ۳۵/۰۲ درصد، ۹/۲۲ درصد و میزان کاهش وزن تئوری ۰/۱۰۵۷ برابر وزن اولیه می‌باشد. شکل ۷، نمودارهای کاهش وزن و درجه احیا را برای این گندله‌ها نشان می‌دهد. مطابق نمودار و همانگونه که انتظار می‌رود با افزایش دما میزان کاهش وزن بیشتری در گندله‌ها اتفاق می‌افتد یعنی با از دست رفتن اکسیژن همراه Fe^{2+} و Fe^{3+} ، درجه احیاء اکسیدهای آهن موجود در کنسانتره ایلمنیت کهنوج نیز بیشتر می‌شود. با افزایش دما ضریب انتقال جرم به

دنبال بیشتر شدن تحرک مولکول‌های گاز افزایش پیدا می‌کند و بنابراین مقاومت به نفوذ گاز احیائی کاهش پیدا می‌کند که درجه بالاتری از احیا را فراهم می‌کند [27].

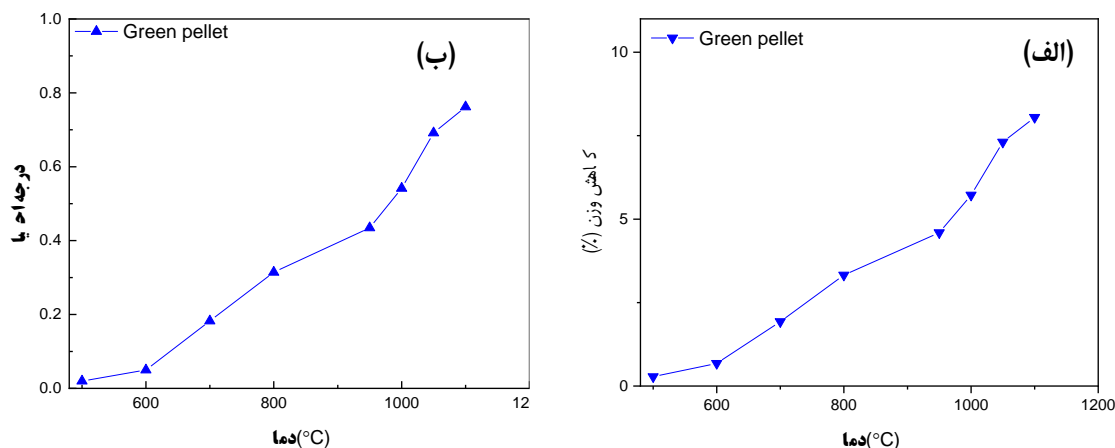
در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد کاهش وزن گندله‌ها به میزان ۰/۲۸ درصد بوده است که این میزان معادل ۲ درصد درجه احیا است. با افزایش دما از ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد میزان کاهش وزن به ۳/۳ درصد و درجه احیا به تقریباً ۲۵ درصد رسیده است. با بالا بردن دمای احیاء غیر هم دما به ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد میزان کاهش وزن رخ داده به ۸ درصد افزایش پیدا کرده است. در آزمایش‌های انجام گرفته در این پژوهش حداکثر میزان احیاء غیر هم دمای کنسانتره ایلمنیت کهنوج تقریباً برابر ۷۶ درصد و در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد بدست آمده است. این میزان احیا در کنسانتره ایلمنیت کهنوج در مقایسه

با نتایج گزارش شده توسط محققین دیگر در احیاء کنسانتره ایلمنیت پانزیهوا که پس احیا در دمای ۱۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان ۸۰ دقیقه به عدد ۸۷/۵ درصد دست پیدا کرده‌اند [28]، نشان می‌دهد

ایلمنیت کهنوج از پتانسیل بالایی برای احیا با هیدروژن برخوردار است و با انجام احیا به صورت هم‌دما در زمان‌های طولانی می‌توان به مقادیر احیاء بالاتری نیز دست پیدا کرد



شکل ۶- (الف) تصویر BSE از سطح ایلمنیت؛ و نقشه عنصری (ب): Ti، (پ): Fe، (ت): Mg، (ث): Mn و (ج): O



شکل ۷- (الف) نمودار کاهش وزن؛ (ب) نمودار درجه احیاء کنسانتره ایلمنیت کهنوج

۳- مطالعات میکروساختاری پس از احیاء

به منظور درک رفتار احیاء و نحوه توزیع عناصر پس از احیاء، گندله‌ها مورد مطالعه و آنالیز توسط تصاویر میکروسکوپی نوری، SEM، EDS و XRD قرار گرفتند. تصویر BSE مقاطع پولیش شده مربوط به گندله‌های ایلمنیت احیاء شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به همراه نقشه عنصری Ti، Fe، Si، Ca و O در شکل ۸ آمده است. مطابق تصویر ۸ (الف) برخی دانه‌ها به صورت نواحی سفید رنگ (مناطق ۱ و ۲) در کنار دانه‌های به رنگ طوسی (منطقه ۳)، طوسی تیره (منطقه ۴) و خاکستری (منطقه ۵) ظاهر شده‌اند. تصاویر نقشه عنصری نشان می‌دهد نواحی سفید فاز غنی از آهن هستند (شکل ۸ (پ))، که با توجه به موفقولوژی تیغه‌ای شکل آن می‌توان گفت این ذرات احتمالاً همان مگنتیت حاوی تیغه‌های هماتیت موجود در کنسانتره ایلمنیت کهنوج هستند که پس از احیاء به عنوان اولین فاز، آهن در راستای تیغه‌های هماتیت رشد کرده است (تصویر نوری شکل ۳ (ث)).

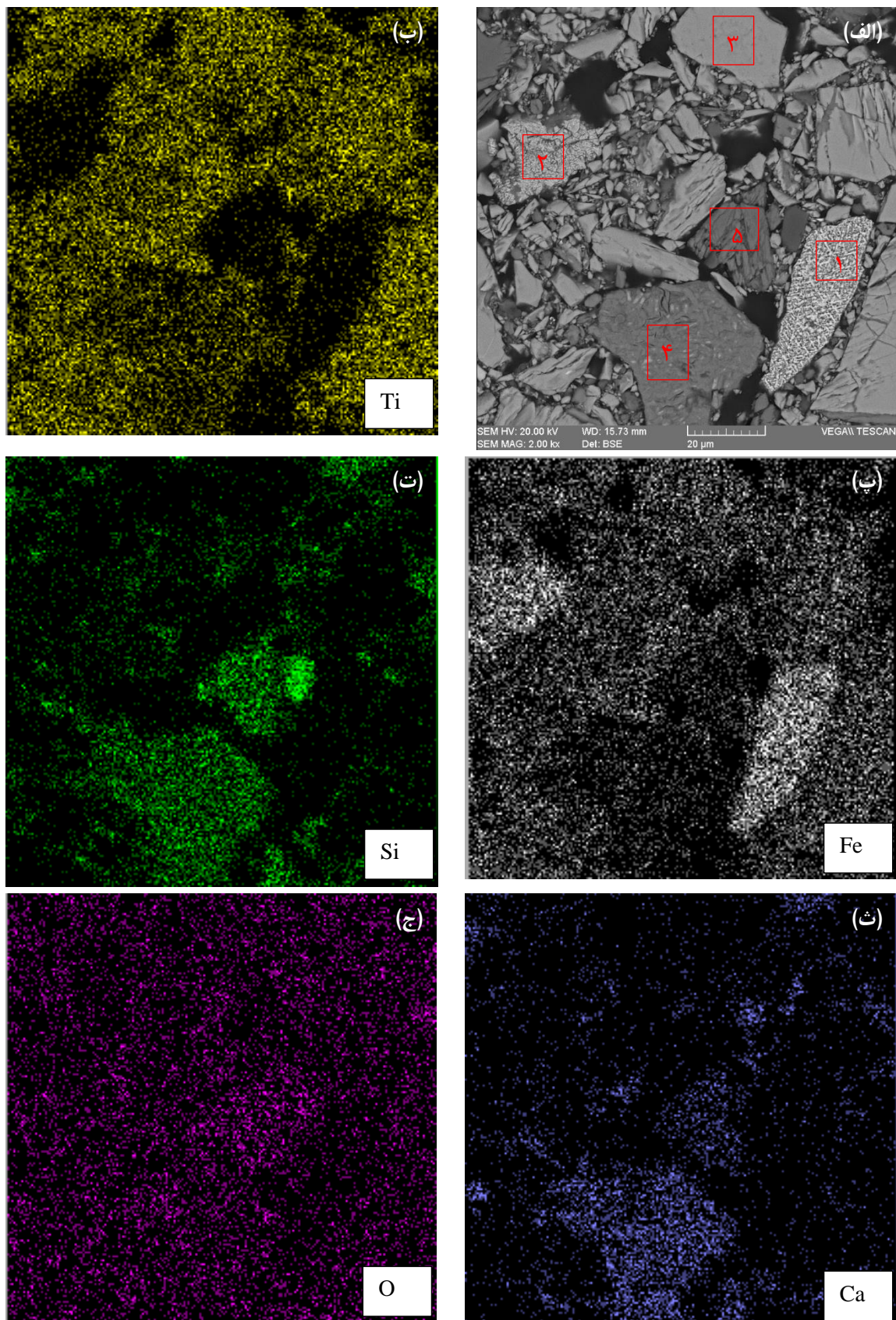
نقشه عنصری Ti، Fe، Si، Ca و O در شکل ۸ نشان داده شده است. ناحیه طوسی رنگ (ناحیه ۳)، مناطق غنی از Fe، Ti و O را نشان می‌دهد. این مناطق ایلمنیت هستند که طی احیاء در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد هنوز به صورت احیاء نشده در ساختار باقی مانده است. نواحی طوسی تیره (منطقه ۴) غنی از Si، Ca، Ti و O به صورت اسفن یا تیتانیا هستند که آهن نیز به عنوان ناخالصی همراه در آن دیده می‌شود و همچنان در ساختار به صورت اکسیدی باقی مانده است. مناطقی که به رنگ خاکستری دیده می‌شوند (ناحیه ۵) فازهای سیلیکاتی غنی از Si و Ca هستند که در بازه دمایی این تحقیق احیاء نمی‌شوند و بدون تغییر در ساختار دیده می‌شوند.

شکل ۹ تصاویر مقاطع پولیش شده از مناطق نزدیک سطح و نزدیک مرکز گندله‌های احیاء شده در دماهای ۹۵۰ و ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. مطابق تصویر ۹ (الف) با افزایش دمای احیاء به ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد، ساختار بیشتر به رنگ طوسی و سفید دیده می‌شود. طبق آنالیز EDS ارائه شده در جدول ۴ مناطق سفید رنگ غنی از آهن در کنار مناطق طوسی یا همان ایلمنیت واکنش نکرده در ساختار دیده می‌شود. آهن از لبه‌های بیرونی ایلمنیت شروع به تشکیل و به سمت مرکز ذره ایلمنیت رشد می‌کند.

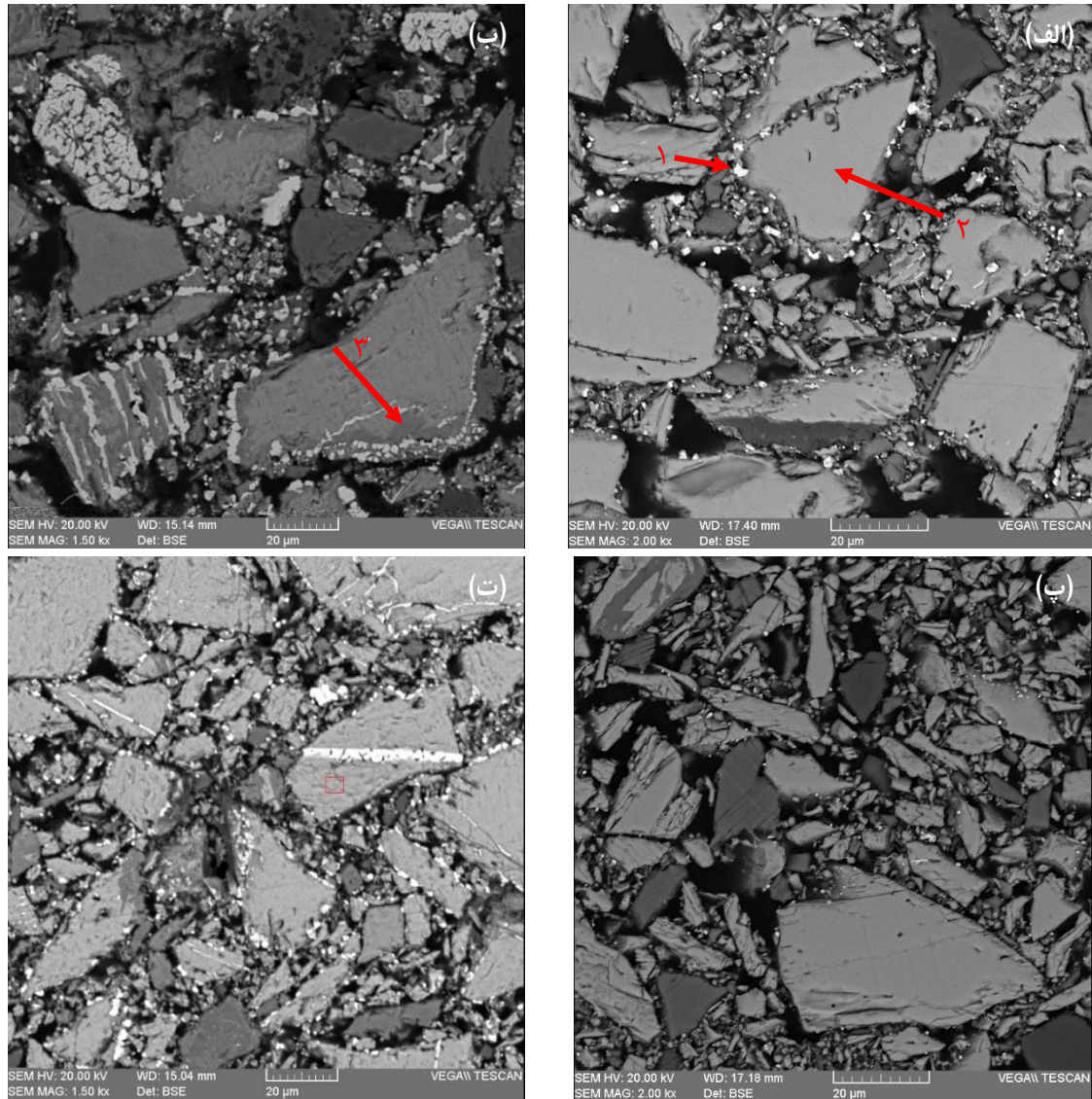
با مقایسه شکل ۹ (الف) و (ب) که به ترتیب مناطق نزدیک سطح و مرکز گندله‌های احیاء شده در ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد می‌توان مشاهده کرد که در سطح گندله، آهن بیشتری نسبت به مرکز گندله تشکیل شده است. همین روند برای گندله‌های احیاء شده در ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد نیز مشاهده می‌شود (شکل ۹ (ب) و (ت)). با افزایش بیشتر دمای احیاء غیر هم دما به ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد منطقه‌ای به رنگ طوسی تیره (ناحیه ۳) با ضخامت قابل توجه در کنار مناطق غنی از آهن دیده می‌شوند. با توجه به آنالیز EDS ارائه شده در جدول ۴، این نواحی غنی از تیتانیوم هستند.

با توجه به حضور عناصر MgO و MnO در آنالیز شیمیایی کنسانتره ایلمنیت کهنوج و به منظور بررسی بیشتر این عناصر در احیاء هیدروژنی، تصویر BSE گندله‌های احیاء شده در ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۰ دقیقه در شکل ۱۰ آمده است. با توجه به تصویر می‌توان دید که ۳ منطقه به رنگ سفید، طوسی تیره و طوسی روشن از سطح به مرکز ذره قابل تشخیص است. مطابق آنالیز EDS که در جدول ۴ آمده است مناطق سفید غنی از آهن، مناطق طوسی تیره غنی از تیتانیوم و هسته واکنش نکرده اینبار غنی از اکسیدهای Ti، Mg و Mn است اما Fe نیز به طور جزئی در آن وجود دارد که نشان می‌دهد آهن به طور کامل از ساختار ایلمنیت خارج نشده است.

با مقایسه نتایج مطالعات میکروساختاری می‌توان پیشنهاد کرد که در فرآیند احیاء هیدروژنی کنسانتره ایلمنیت کهنوج تمایل شدیدی برای جدایش آهن حاصل از احیاء و TiO₂ وجود دارد و آهن می‌تواند با نفوذ به بیرون ذرات ایلمنیت و لایه TiO₂، از ساختار خارج شود. به علاوه اینکه با طولانی‌تر شدن زمان احیاء و پیشروی واکنش، ناخالصی‌ها در مرکز دانه تجمع پیدا کرده و قسمت اعظم آهن ساختار از آن خارج شده است ولی مقدار جزئی در کنار این ناخالصی‌ها و در مرکز ذره باقی می‌ماند. با توجه به یافته‌های این تحقیق می‌توان نتیجه گرفت که احیاء هیدروژنی کنسانتره ایلمنیت کهنوج می‌تواند با بازیابی بالایی انجام شود و به دنبال آن جداسازی Fe و TiO₂ از ساختار را می‌توان با استفاده از جداسازی مکانیکی و به دنبال آن جداسازی مغناطیسی انجام داد.



شکل ۸- (الف) تصویر BSE از سطح گندله احیا شده در ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد؛ نقشه عنصری (ب): Ti، (پ): Fe، (ت): Si، (ث): Ca و (ج): O



شکل ۹- تصاویر BSE گندله‌های احیا شده در ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد: (الف) مناطق نزدیک سطح؛ (ب): مناطق نزدیک مرکز و گندله‌های احیا شده در ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد؛ (ب) نزدیک سطح و (ت) نزدیک مرکز

جدول ۴- نتایج آنالیز EDS نواحی مشخص شده در شکل (۹) بر حسب درصد اتمی

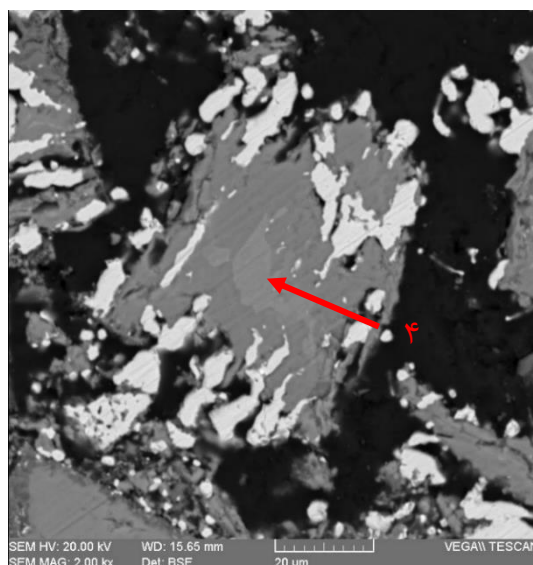
ناحیه / عنصر	۱	۲	۳	۴
Ti	۳/۵۲	۱۵/۸۶	۲۵/۳۱	۹/۷۶
Fe	۸۱/۳۵	۱۴/۱۹	۲/۶۹	۱/۲۵
Mg	۰/۶۷	۰/۱۳	۰/۰۳	۸/۵۰
Ca	۰/۱۲	۰/۰۳	-	۰/۰۱
Mn	۰/۱۳	۰/۳۲	۰/۰۴	۳/۹۰
Al	۰/۴۶	۰/۰۶	-	۰/۳۳
Si	۰/۸۵	۰/۰۸	۰/۰۲	۰/۲۵
O	۱۲/۹۱	۶۹/۳۳	۷۱/۹۱	۷۵/۴۰
جمع	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰

۴- مطالعات فازي پس از احيا

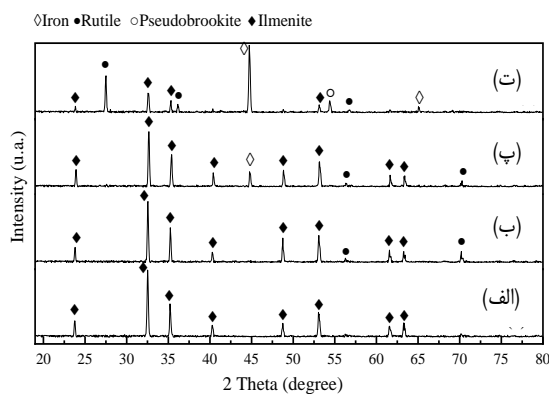
الگوهای پراش گندله خام و گندله احيا شده در دماهای ۷۰۰، ۹۵۰ و ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد در شکل ۱۱ آمده است. در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد فاز پایدار همچنان ایلمنیت بوده و با تجزیه ایلمنیت فاز روتیل شروع به تشکیل کرده است که پیک‌های روتیل را نیز می‌توان مشاهده کرد. در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد پیک آهن کاملاً قابل تشخیص می‌باشد. احيا در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد منجر به تجزیه بیشتر ایلمنیت به فازهای پایدار آهن و روتیل شده است که با کاهش شدت پیک ایلمنیت و افزایش شدت پیک‌های آهن و روتیل قابل تشخیص است.

همچنین فاز فرسودوبروکیت به صورت محلول جامد M_3O_5 با ترکیب عمومی $(Fe,Mg)Ti_2O_5$ به طور جزئی در ترکیب وجود دارد. واکنش‌های تجزیه ایلمنیت به آهن و روتیل و تشکیل فرسودوبروکیت از ایلمنیت به صورت معادلات ۳ و ۴ می‌باشند. تشکیل فاز فرسودوبروکیت می‌تواند با به دام انداختن آهن در ساختار از خروج کامل آن از ایلمنیت جلوگیری کرده و درجه احيا را کاهش دهد [19].

$FeTiO_3 + H_2 \rightarrow Fe + TiO_2 + H_2O$	(۳)
$2FeTiO_3 + H_2 \rightarrow FeTi_2O_5 + Fe + H_2O$	(۴)



شکل ۱۰- تصویر BSE از سطح گندله ایلمنیت احيا شده در ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۰ دقیقه



شکل ۱۱- الگوهای پراش مربوط به: (الف) کنسانتره؛ (ب): گندله‌های احيا شده در ۷۰۰؛ (پ): ۹۵۰؛ (ت): ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد

ملاحظات اخلاقی پیروی از اصول اخلاق پژوهش

همکاری مشارکت‌کنندگان در تحقیق حاضر به صورت داوطلبانه و با رضایت آنان بوده است.

حامی مالی

هزینه تحقیق حاضر توسط نویسندگان مقاله تامین شده است.

مشارکت نویسندگان

انجام آزمایش‌ها: لیلا قاسمی
تحلیل داده‌ها و نتایج: لیلا قاسمی، سید حسین سیدین، ماندانا عادل، محمدرضا ابوطالبی.
نگارش نهایی: لیلا قاسمی، سید حسین سیدین، ماندانا عادل، محمدرضا ابوطالبی.

تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان، مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است.

نتیجه‌گیری

۱- کنسانتره ایلمنیت کهنوج دارای فاز اصلی FeTiO_3 به همراه Fe_2O_3 و مقدار جزئی اسفن یا تیتانیا با ترکیب CaTiSiO_5 عمدتاً صورت ریزشکستگی‌هایی درون ساختار ایلمنیت است.

۲- در فرآیند احیا با هیدروژن، احیای ایلمنیت از سطح ذرات با جدایش و نفوذ به بیرون آهن از ساختار شروع شده و با پیشروی احیا، TiO_2 به صورت لایه‌ای اطراف ذره ایلمنیت را می‌پوشاند. با گذشت زمان احیا عناصر ناخالصی Mn و Mg با تشکیل محلول جامد M_3O_5 از ادامه احیا و خروج آهن از ساختار جلوگیری می‌کند.

۳- با توجه به تمایل به جدایش شدید که بین Fe و TiO_2 وجود دارد بازیابی آهن از ایلمنیت می‌تواند به‌طور مؤثری انجام شود. مقدار بیشینه درجه احیا در این تحقیق تقریباً ۷۶٪ در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد بدست آمد.

References

- [1] Sibum H. Titanium and Titanium Alloys – From Raw Material to Semi-finished Products. In: Titanium and Titanium Alloys. Wiley; 2003. p. 231–44.
doi:jipm.10.1002/3527602119.ch7
- [2] Peters M, Kumpfert J, Ward CH, Leyens C. Titanium alloys for aerospace applications. 2003;5(6):419–27.
doi:jipm.10.1002/adem.200310095
- [3] Balazic M, Kopac J, Jackson MJ, Ahmed W. Review: titanium and titanium alloy applications in medicine. 2007;1(1):3.
doi:jipm.10.1504/IJNBM.2007.016517
- [4] Zhang W, Zhu Z, Cheng CY. A literature review of titanium metallurgical processes. Vol. 108, Hydrometallurgy. 2011. p. 177–88.
doi:jipm.10.1016/j.hydromet.2011.04.005
- [5] Habashi F. Ilmenite for pigment and metal production. 2016;1(1).
doi:jipm.10.15761/ijc.1000105
- [6] Middlemas S, Fang ZZ, Fan P. A new method for production of titanium dioxide

- pigment. 2013;131–132:107–13.
doi:jipm.10.1016/j.hydromet.2012.11.002
- [7] El-Hazek N, Lasheen TA, El-Sheikh R, Zaki SA. Hydrometallurgical criteria for TiO_2 leaching from Rosetta ilmenite by hydrochloric acid. 2007;87(1–2):45–50.
doi:jipm.10.1016/j.hydromet.2007.01.003
- [8] Randhawa NS, Prasad S. Direct Carbothermic Reduction of Weathered Ilmenite for Efficient Removal of Iron by Leaching. 2019;50(3):1277–89.
doi:jipm.10.1007/s11663-019-01544-w
- [9] Willis M Peirce Robert K Waring Luther D Fetterolf. Titaniferous material for producing titanium dioxide. US patent 2476453A. 1947.
- [10] Reck E, Richards M. TiO_2 manufacture and life cycle analysis. 1999;28(3):149–57.
doi:jipm.10.1108/03699429910271297
- [11] Homayooni F, Setoudeh N, Mohassel A, Heidari F. Effect of metallic agent on the carbothermic reduction of titanium dioxide in order to produce titanium carbide.

- 2021;12(44):65–82.
doi:jipm.10.30495/jnm.2021.29247.1942
- [12] Sampath AHJ, Wickramasinghe ND, de Silva KMN, de Silva RM. Methods of Extracting TiO₂ and Other Related Compounds from Ilmenite. 2023;13(5):662.
doi:jipm.10.3390/min13050662
- [13] Nayak D, Ray N, Dash N, Rath SS, Pati S, De PS. Induration aspects of low-grade ilmenite pellets: Optimization of oxidation parameters and characterization for direct reduction application. 2021;380:408–20.
doi:jipm.10.1016/j.powtec.2020.11.018
- [14] Zhao Y, Shadman F. Reduction of Ilmenite with Hydrogen. 1991;30(9):2080–7.
doi:jipm.10.1021/ie00057a005
- [15] Choi K, Jeon HS, Lee S, Kim Y, Park H. Gaseous Reduction Behavior of Primary Ilmenite at Temperatures Between 1273 K and 1473 K. 2022;53(1):334–41.
doi:jipm.10.1007/s11663-021-02370-9
- [16] Saghafi MH, Kazemi A, Sanaei A, Rasti A, Arabi SH. Investigation on the pre-reduction of ilmenite pellet using H₂/CO atmospheres. 2023;p:1–9.
doi:jipm.10.1080/00084433.2023.2258613
- [17] Sun H, Wang J, Han Y, She X, Xue Q. Reduction mechanism of titanomagnetite concentrate by hydrogen. 2013;125:122–8.
doi:jipm.10.1016/j.minpro.2013.08.006
- [18] Sun K, Takahashi R, Yagi J ichiro. Kinetics of the Oxidation and Reduction of Synthetic Ilmenite. 1993;33(5):523–8.
doi:jipm.10.2355/isijinternational.33.523
- [19] Lu c yuan, Zou x li, Lu x gang, Xie x liang, Zheng k, Xiao w. Reductive kinetics of Panzhihua ilmenite with hydrogen. 2016;26(12):3266–73.
doi:jipm.10.1016/S1003-6326(16)64460-6
- [20] Wang Y, Yuan Z, Matsuura H, Tsukihashi F. Reduction Extraction Kinetics of Titania and Iron from an Ilmenite by H₂–Ar Gas Mixtures. 2009;49(2):164–70.
doi:jipm.10.2355/isijinternational.49.164
- [21] Cheng G, Gao Z, Yang S, Yang H, Xue X. Microstructure and chemical transformation of natural ilmenite during isothermal roasting process in air atmosphere. 2021;11(2):1–12.
doi:jipm.10.3390/min11020137
- [22] Zhang X, Du Z, Zhu Q, Li J, Xie Z. Enhanced reduction of ilmenite ore by pre-oxidation in the view of pore formation. 2022;405:117539.
doi:jipm.10.1016/j.powtec.2022.117539
- [23] Salehi H, Seim S, Kolbeinsen L, Safarian J. Phase Transitions and Microstructural Changes During Oxidation and Reduction of a Weathered Ilmenite Concentrate. 2021;38(2):1167–73.
doi:jipm.10.1007/s42461-021-00397-9
- [24] Pownceby MI. Alteration and associated impurity element enrichment in detrital ilmenites from the Murray Basin, southeast Australia: a product of multistage alteration. 2010;57(2):243–58.
doi:jipm.10.1080/08120090903521705
- [25] Mehdilo A, Irannajad M, Rezai B. Applied mineralogical characterization of ilmenite from Kahnuj placer deposit, Southern Iran. 2015;84(2):289–302.
doi:jipm.10.2451/2015PM0014
- [26] Frost BR, Chamberlain KR, Schumacher JC. Sphene (titanite): phase relations and role as a geochronometer. 2001;172(1–2):131–48.
doi:jipm.10.1016/S0009-2541(00)00240-0.
- [27] Zuo H bin, Wang C, Dong J ji, Jiao K xin, Xu R sheng. Reduction kinetics of iron oxide pellets with H₂ and CO mixtures. 2015;22(7):688–96. doi:jipm.10.1007/s12613-015-1123-x
- [28] Si X guo, Lu X gang, Li C wei, Li C he, Ding W zhong. Phase transformation and reduction kinetics during the hydrogen

reduction of ilmenite concentrate.
2012;19(5):384-90. doi:jipm.10.1007/s12613-
012-0568-4

